

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD SALTILLO**

**“Desarrollo de celdas solares tipo barrera de  
Schottky utilizando pirita”**

**T E S I S**

Que presenta

**I.Q. Erick de Jesús Silva Valenciano**

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS**

en

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y  
ENERGÍA**

**Directores de Tesis:**

**Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez  
Dra. María Esther Sánchez Castro**

**Ramos Arizpe, Coahuila**

**Julio, 2017**



## **Dedicatoria**

A mi padre que me enseña, a mi madre que me apoya, a mi hermano que me cuida.  
A quien me acompaña, me soporta y me aconseja.  
A quien se fue y a quien llegó.  
Y a tí que lees y utilizas este instrumento.

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que me brindó durante mis estudios de maestría.

El autor agradece el apoyo económico recibido por parte del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. P-35 Con título: “Desarrollo de Celdas Solares con materiales novedosos”, por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel posgrado.

## Contenido

Resumen .....	3
Abstract .....	4
CAPÍTULO 1. Introducción .....	5
CAPÍTULO 2. Antecedentes .....	6
2.1 Energía renovable .....	6
2.1.1 Energías renovables en el mundo.....	7
2.1.2 Energías renovables en México.....	8
2.2 Energía solar .....	10
2.2.1 Energía solar térmica.....	11
2.2.2 Energía solar fotovoltaica .....	12
2.3 Celdas fotovoltaicas.....	13
2.3.1 Celdas fotovoltaicas de silicio.....	14
2.3.2 Celdas solares de barrera de Schottky.....	15
2.4 Materiales utilizados en celdas fotovoltaicas .....	16
2.4.1 Contactos metálicos .....	17
2.4.2 Óxidos conductores transparentes como contactos metálicos .....	17
2.4.3 Semiconductores .....	22
2.5 Películas delgadas.....	26
2.6 Métodos de fabricación de películas delgadas .....	27
2.6.1 Espray pirólisis.....	27
2.6.2 Pulverización catódica .....	29
2.6.3 Evaporación térmica.....	30
CAPÍTULO 3. Justificación y objetivos.....	32
3.1 Justificación .....	32
3.2 Objetivo general .....	33
3.3 Objetivos particulares .....	33
CAPÍTULO 4. Metodología .....	34
4.1 Materiales y reactivos.....	34

4.2 Preparación y sistema para depósito de películas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) .....	34
4.3 Preparación y sistema para depósito de películas de pirita (FeS <sub>2</sub> ) .....	35
4.3.1 Sistema de espray pirólisis .....	36
4.4 Depósito de contactos de aluminio.....	37
4.5 Preparación de películas de óxido de indio dopado con estaño (ITO) .....	38
4.6 Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos tipo barrera de Schottky .....	38
4.7 Depósito de FTO en celdas solares comerciales .....	40
4.8 Caracterización de los materiales .....	40
4.9 Caracterización de las celdas tipo barrera de Schottky .....	41
CAPÍTULO 5. Resultados y Discusión .....	43
5.1 Pruebas preliminares .....	43
5.2 Caracterización de los materiales .....	44
5.2.1 Películas de FTO .....	44
5.2.2 Películas de ITO.....	47
5.2.3 Películas de pirita .....	50
5.2.4 Contactos de aluminio.....	53
5.3 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos.....	54
5.3.1 Celdas de vidrio/FTO/pirita/aluminio (VFPA) .....	54
5.3.2 Celdas de vidrio/ITO/pirita/aluminio (VIPA).....	56
5.3.3 Celdas de aluminio/pirita/FTO (APF).....	58
5.3.4 Celdas de aluminio/pirita/ITO (API) .....	61
CAPÍTULO 6. Conclusiones .....	64
CAPÍTULO 7. Bibliografía y referencias.....	65

## RESUMEN

El desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos con sistemas que sean amigables con el medio ambiente, bajos en costo y de fácil acceso para la sociedad es uno de los principales retos de la tecnología solar. Se ha demostrado en estudios previos que tanto la pirita y los óxidos conductores transparentes (TCO's) tienen las propiedades ópticas y eléctricas necesarias para ser utilizados en esta tecnología. En este proyecto se desarrollaron cuatro diferentes configuraciones de celdas de tipo barrera de Schottky, utilizando pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como semiconductor y como contactos eléctricos: el óxido de indio dopado con estaño (ITO), aluminio y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO). De los 4 sistemas, la celda que mayor eficiencia presentó fue la que utiliza sustratos de vidrio/FTO, con eficiencias de hasta 0.06%.

## **ABSTRACT**

The development of new photovoltaic devices with systems that are friendly to the environment, low in cost and easily accessible to society is one of the main challenges of solar technology. It has been shown in previous studies that both pyrite and transparent conductive oxides (TCO's) have the necessary optical and electrical properties to be used in this technology. In this project four different configurations of Schottky barrier cells were developed, using pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) as a semiconductor and as electrical contacts: tin-doped indium oxide (ITO), aluminum and fluorine-doped tin oxide (FTO). Of the 4 systems, the cell that showed the highest efficiency was the one that uses glass/FTO substrates, with efficiencies of up to 0.06%.



## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los problemas que se han generado debido la producción de energía eléctrica han sido motivo para que, los investigadores se enfoquen en implementar nuevas tecnologías y sistemas que disminuyan los daños al medio ambiente. La energía solar es una alternativa a las fuentes de energía convencionales para la obtención de electricidad. Sin embargo, para obtener altas eficiencias se requieren sistemas complejos que tienden a ser caros cuando se producen a la producción masivamente. Por ende, el generar celdas solares, que puedan ser escalables y reproducibles, ha sido uno de los principales retos en la investigación y cada vez se hace más común que la sociedad científica se acerque en esta línea.

Tomando en cuenta esta problemática, este proyecto se enfoca en la síntesis de películas delgadas de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), óxido de indio-estaño (ITO) y óxido de estaño dopado con flúor. El propósito de desarrollar dispositivos fotovoltaicos que sean utilizados en sistemas amigables con el medio ambiente, a partir de materiales de bajo costo, abundantes y fácil acceso. Además de observar las eficiencias de los dispositivos fotovoltaicos obtenidos, también se trabajó con celdas comerciales de silicio, con el objetivo de comparar las eficiencias de estas celdas al entrar en contacto con un óxido conductor transparente como el FTO.

A continuación, se hace un estudio sobre los antecedentes más relevantes correspondientes a los materiales y tecnologías utilizadas para llevar a cabo este proyecto. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización y los valores de eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos obtenidos en  $\text{FeS}_2$  y en Si comercial. Se finaliza con las conclusiones y algunas recomendaciones para proyectos futuros.

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Energía renovable

La sociedad necesita de energía eléctrica para cubrir sus necesidades básicas. El uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) en todo el mundo ha estado aumentando, hasta llegar a convertirse en el principal suministro de energía, situación que ha dado lugar a un rápido aumento de las emisiones del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y otros gases de efecto invernadero.<sup>1</sup> La generación, el transporte y el consumo de las energías convencionales tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente, dando origen a algunos de los problemas, tales como el cambio climático y la lluvia ácida. Esto no quiere decir que esos efectos no existen en las energías renovables, pero son infinitamente menores y reversibles en algunas ocasiones.<sup>2</sup> Las energías renovables son aquellas tecnologías que pueden producir energía con recursos inagotables a escala humana; además, son fuentes de abastecimiento energético respetuosas con el medio ambiente.<sup>3</sup> Las energías renovables representan una respuesta importante a la demanda generalizada de un modelo sustentable de progreso que no afecte a las generaciones futuras. Así mismo, su eficaz aprovechamiento contribuirá a la conservación y uso eficiente de los recursos energéticos no renovables.<sup>4</sup> Existen diferentes fuentes de energía renovable provenientes de recursos naturales como el sol, el viento, las olas, la biomasa, entre otros como se describe en la Tabla 1 donde se mencionan las ventajas y desventajas.

Algunos tipos de energía renovable permiten suministrar electricidad, energía térmica, mecánica y producir combustibles capaces de cubrir las necesidades energéticas. Algunas tecnologías pueden ser adoptadas en el lugar de consumo, mientras que otras son implantadas principalmente en redes de suministro grandes. Aunque es cada vez mayor el número de tecnologías de energía renovable, algunas han sido adoptadas en mediana escala, otras se encuentran en una fase menos evolucionada y su presencia comercial es más incipiente, o bien abastecen nichos del mercado especializados.<sup>1</sup>

**Tabla 1.** Comparativo de ventajas y desventajas de las energías renovables.<sup>5</sup>

FUENTE DE ENERGÍA	VENTAJA	DESVENTAJA
<b>Hidráulica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No requiere combustible.</li> <li>Centrales de gran capacidad.</li> <li>No contamina el agua.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tarda en ser construida.</li> <li>La inversión se recupera en un largo periodo.</li> <li>Hay variaciones en el nivel del río y por tanto en el de generación.</li> <li>Cambio en el ecosistema del lugar donde se construye.</li> </ul>
<b>Geotérmica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No necesita combustibles fósiles.</li> <li>Precios bajos de producción.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se delimita a ciertas zonas geográficas.</li> <li>Detrimiento paisaje.</li> <li>Ciertas emisiones de GEI.</li> </ul>
<b>Eólica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No utiliza combustibles fósiles.</li> <li>Cero emisiones de GEI al momento de la producción de energía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No es constante.</li> <li>Solo se puede instalar en lugares donde las condiciones del viento sean favorables.</li> <li>Deterioro del paisaje.</li> <li>Ruido de los aerogeneradores.</li> </ul>
<b>Mareomotriz</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No hay emisiones de GEI</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Efectos sobre la biodiversidad del lugar.</li> <li>Contaminación visual</li> <li>Depende del nivel y amplitud de la marea.</li> </ul>
<b>Biomasa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se puede obtener a partir de subproductos como: maíz, paja, frutos secos, productos orgánicos.</li> <li>Diferentes procesos de aprovechamiento: pirólisis, aprovechamiento directo, procesos de fermentación anaeróbica, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Problemas en emisión de gases de efecto invernadero por combustión incompleta.</li> <li>Daños a la salud por elevados niveles de contaminación por humo.</li> <li>Uso abundante de agua, fertilizantes, fungicidas y pesticidas.</li> </ul>
<b>Solar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cero emisiones contaminantes en la producción.</li> <li>No necesita combustibles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Depende de las condiciones del estado del tiempo y del clima.</li> <li>Es poco eficiente, las celdas solares tienen alrededor de un 17% de eficiencia.</li> <li>Emisión en la construcción de la planta.</li> <li>El material para construir los paneles solares es caro.</li> </ul>

### 2.1.1 Energías renovables en el mundo

A finales del 2015, la capacidad de energía renovable era suficiente para abastecer aproximadamente el 23.7% de la electricidad mundial, en conjunto con la energía hidráulica, que proporciona alrededor del 16.6%. A nivel mundial, la producción de electricidad con fuentes renovables continuó dominada por los grandes generadores, los cuales son propiedad de empresas de servicios públicos o de grandes inversionistas. Al mismo tiempo, existen mercados en los que la distribución de la generación renovable a

pequeña escala ha despegado, o comienza a hacerlo. Bangladesh es el mayor mercado del mundo para sistemas solares domésticos, mientras que otros países en desarrollo (por ejemplo, Kenia, Uganda y Tanzania, en África; China, India y Nepal en Asia; Brasil y Guyana en América Latina) están experimentando una rápida expansión de sistemas renovables a pequeña escala, incluyendo mini-redes de energía renovable, y así poder abastecer de electricidad alejadas de la red.<sup>1,6</sup> En la Tabla 2 se pueden observar las potencias en generación y capacidad instalada de energía renovable a nivel mundial.

**Tabla 2.** Países líderes con mayor capacidad o generación de electricidad por medio de tecnologías renovables en 2015.<sup>7</sup>

<b>Fuente</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Electricidad renovable	China	Estados Unidos	Brasil	Alemania	Canadá
Generación de bioenergía	Estados Unidos	China	Alemania	Brasil	Japón
Capacidad de energía geotérmica	Estados Unidos	Filipinas	Indonesia	México	Nueva Zelanda
Generación de energía hidráulica	China	Brasil	Canadá	Estados Unidos	Rusia
Capacidad solar fotovoltaica	China	Estados Unidos	Alemania	India	España
Capacidad de energía eólica	China	Estados Unidos	Alemania	India	España

### 2.1.2 Energías renovables en México

México cuenta con un enorme potencial en recursos renovables, y gracias a las reformas implementadas en el sector energético, se han ido eliminando las barreras que impedían el desarrollo de nuevos proyectos y tecnologías. Durante el primer semestre de 2016, México generó el 19.68 % de su energía eléctrica con fuentes limpias.<sup>8</sup> La Figura 2.1, muestra la capacidad instalada de energía renovable al 30 de junio de 2016, donde la hidroeléctrica es

la tecnología más empleada con un 17.72 %, mientras que la fotovoltaica es la de menor empleo con una capacidad de 270.20 MW. En la generación de energía (Figura 2.2), la hidroeléctrica también es la tecnología que mayor generación presenta en el primer semestre del 2016, con una generación de 15,657.42 GWh, mientras que la energía fotovoltaica presenta una generación de 94.28 GWh, lo que la convierte en la tecnología de menor aportación nacional.

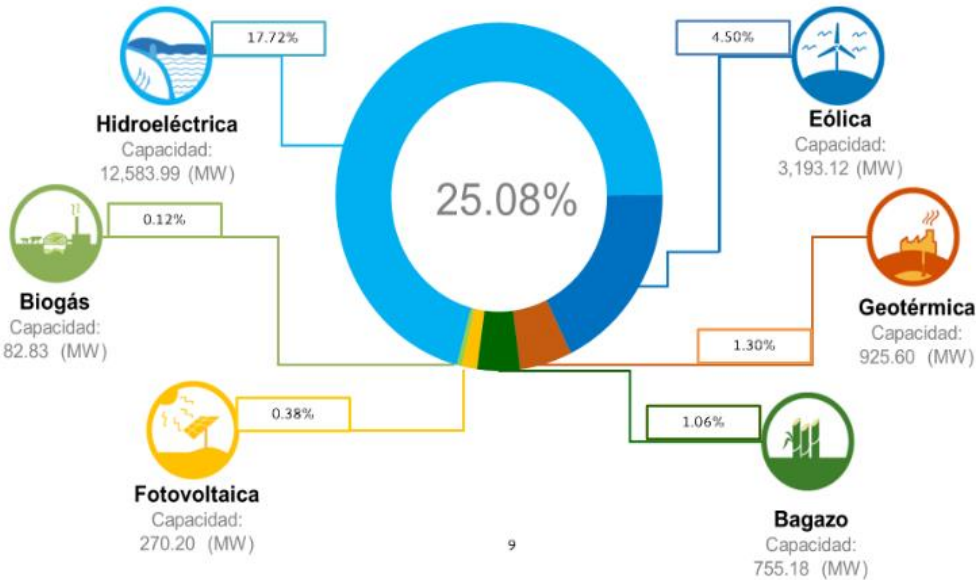


Figura 2.1. Capacidad instalada de energía renovable al 30 de junio del 2016.<sup>8</sup>

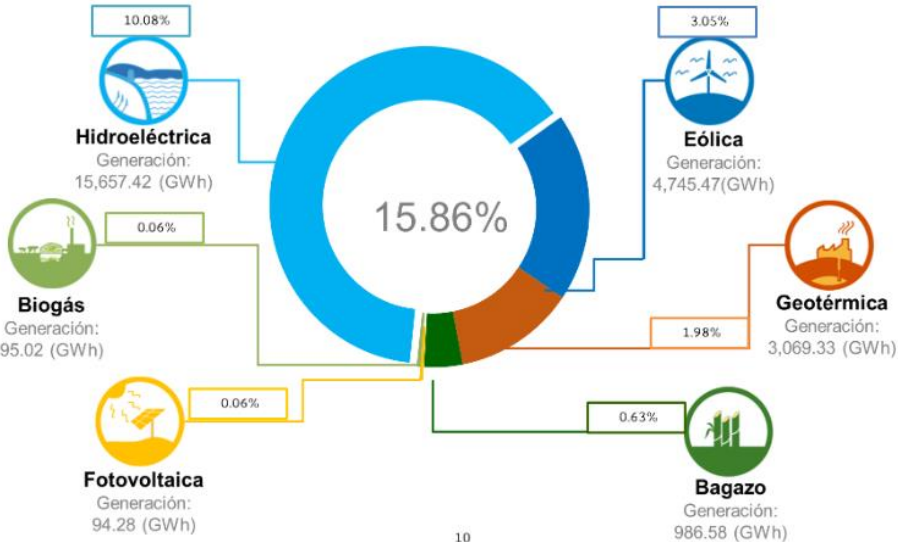


Figura 2.2. Generación de energía renovable hasta el 30 de junio del 2016.<sup>8</sup>

Es importante mencionar que en el 2018, en Coahuila se inauguró la planta solar Villanueva, la más grande de Latinoamérica. En esta instalación se invirtieron 650 millones de dólares, donde se instalaron más de 2.3 millones de paneles. La capacidad es de 754 MW repartidas en dos subestaciones: Villanueva 1 (427 MW) y Villanueva 3 (327 MW). Con una producción anual de 1.700 GWh. La planta está respaldada por un trato de venta a la Comisión Federal de Electricidad por un período de 15 años.

## 2.2 Energía solar

La energía solar es una energía renovable obtenida de la radiación solar, se transforma mediante los correspondientes dispositivos, en forma térmica o eléctrica, para su consumo posterior donde se necesite. El planeta Tierra recibe del sol una cantidad de energía anual de aproximadamente 1.6 millones de kWh, de los cuales sólo un 40% es aprovechable, aun así, es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable. El aprovechamiento energético está condicionado por la intensidad de radiación solar recibida por la tierra, los ciclos a los que está sometida y las condiciones climatológicas del lugar.<sup>6</sup> El elemento encargado para captar la radiación solar y poder transformarla en energía útil es el panel solar, que pueden ser de dos clases: captadores solares térmicos y módulos fotovoltaicos.<sup>9</sup> La potencia de la radiación solar depende del momento del día, las condiciones atmosféricas y la ubicación. Bajo condiciones óptimas, se puede asumir un valor aproximado de irradiación de 1000 W/m<sup>2</sup> en la superficie terrestre. Esta radiación puede llegar a la tierra en forma directa o difusa.

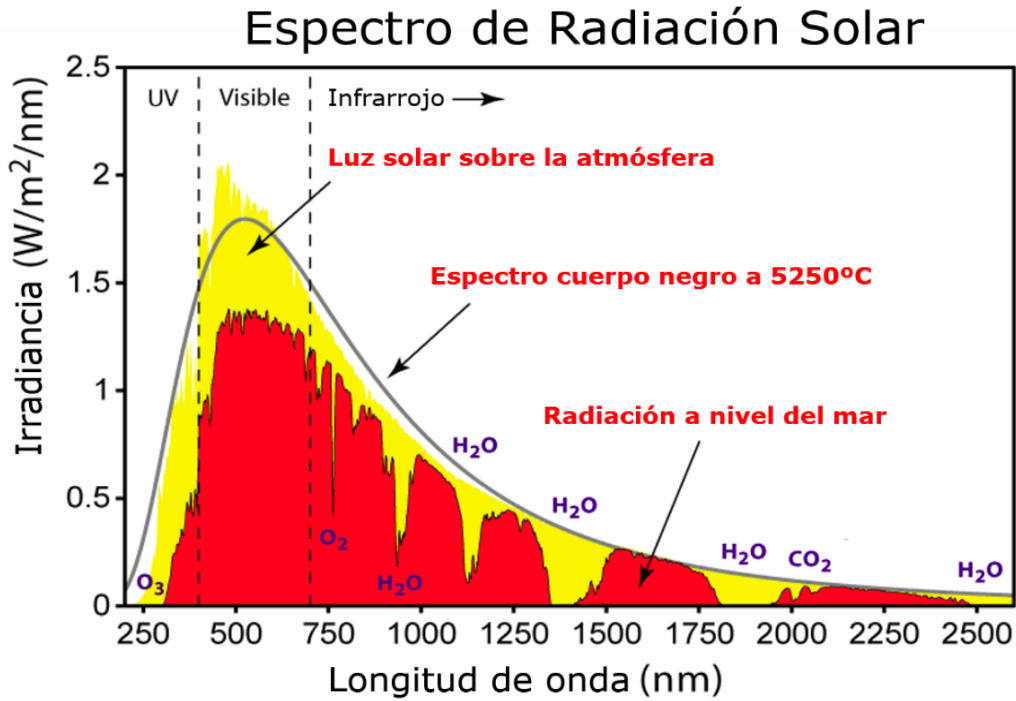
La radiación directa es aquella que llega directamente del sol objeto o superficie terrestre, sin reflexiones o refracciones en su recorrido. Este tipo de radiación puede reflejarse y concentrarse para su utilización. Además, se caracteriza por producir sombras bien definidas de los objetos que se interponen en su trayecto. Mientras que la radiación difusa corresponde a la radiación emitida por el sol y que sufre alteraciones en su recorrido desde que ingresa a la atmosfera, siendo reflejada por partículas de polvo atmosférico, montañas, árboles, edificios, entre otros, o absorbida por las nubes. Producto de las constantes reflexiones va perdiendo energía y no proyecta sombra de los objetos que se interponen en su recorrido.

La radiación es aprovechable en sus componentes directa y difusa, o en la suma de ambas. En un día despejado, la radiación directa es mucho mayor que la radiación difusa. Por el contrario, en un día nublado no existe radiación directa y la totalidad de la radiación incidente corresponde a radiación difusa. En la Figura 2.3 se aprecia el espectro de radiación solar estandarizado en diferentes zonas de la atmósfera terrestre, se observa que el sol emite en diferentes zonas del espectro electromagnético en la región de 250 a 2500 nm. Este espectro estandarizado se denomina AM 1.5 (masa de aire) que es la longitud que toma la luz a través de la atmosfera a la ruta más corta posible. La masa de aire cuantifica la reducción en la potencia de la luz a medida que pasa a través de la atmosfera y es absorbido por el aire y el polvo. El espectro AM 1.5G ha sido normalizado para dar  $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  debido a la conveniencia de un número entero.

A continuación, se describen los dos métodos de aprovechamiento de energía solar.

### 2.2.1 Energía solar térmica

La energía solar térmica consiste en el aprovechamiento de la energía procedente del sol para transferirla a un medio portador de calor, generalmente agua, aire o aceite. La tecnología actual permite también calentar agua con el calor solar hasta producir vapor y posteriormente obtener energía eléctrica.<sup>9</sup> Algunas aplicaciones de la energía solar térmica son: producción de agua caliente sanitaria para el sector doméstico y de servicios, calefacción de baja temperatura como un complemento al sistema de calefacción y aire acondicionado mediante máquinas de absorción.<sup>9</sup>



**Figura 2.3.** Espectro de radiación solar bajo el estándar AM (air mass) 1.5.

### 2.2.2 Energía solar fotovoltaica

El fenómeno físico que se presenta en la transformación directa de la luz solar en electricidad en un dispositivo solar fotovoltaico se le llama efecto fotovoltaico (FV). Dicho fenómeno se lleva a cabo en las celdas fotovoltaicas, estas se agrupan mediante conexiones en paralelo o en serie para aumentar la potencia o voltaje de generación y formar los llamados módulos fotovoltaicos. La electricidad que se genera es corriente directa (CD).<sup>6,10</sup> La tecnología fotovoltaica actualmente ya es competitiva para electrificar emplazamientos alejados de las líneas eléctricas como, por ejemplo, viviendas rurales, bombeo de agua, señalización, alumbrado público, equipos de emergencia, entre otros.

Sus principales ventajas son:

- Es una energía descentralizada que puede ser captada y utilizada en todo el territorio.
- Mantenimiento y riesgo de avería muy bajo.



- Tipo de instalación fácilmente modulable, con lo que se puede aumentar o reducir la potencia instalada fácilmente según las necesidades.
- No produce contaminación al momento de llevar a cabo la conversión de energía solar en eléctrica.
- Se trata de una tecnología en rápido desarrollo que tiende a reducir el costo y aumentar el rendimiento.

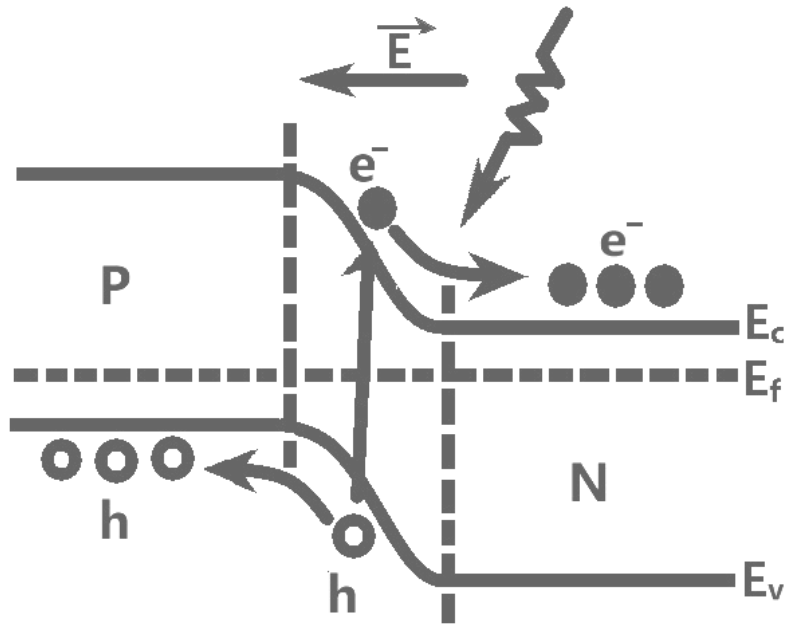
### 2.3 Celdas fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas son los dispositivos encargados de convertir la energía solar en electricidad. La investigación científica del efecto fotovoltaico comenzó en 1839, cuando Henri Becquerel descubrió que se producía corriente eléctrica haciendo brillar una luz sobre ciertas soluciones químicas.<sup>10</sup> El primer módulo fotovoltaico fue construido en los Laboratorios Bell en 1954. En la década de los 60's, la industria espacial comenzó por primera vez a hacer uso de esta tecnología para proveer la energía eléctrica a bordo de las naves espaciales. A través de los programas espaciales, la tecnología avanzó y alcanzó un alto grado de confiabilidad, además de una reducción en su costo. Debido a la variedad de materiales empleados y las distintas tecnologías de fabricación, las celdas solares pueden clasificarse de la siguiente manera:<sup>11</sup>

<b>Por materiales empleados</b>	<b>Por estructura interna</b>	<b>Por estructura del dispositivo</b>	<b>Por generación</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Material Simple</li> <li>• Compuestos binarios</li> <li>• Compuestos ternarios</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Monocristalinos</li> <li>• Multicristalinos</li> <li>• Policristalinos</li> <li>• Híbridos</li> <li>• Amorfos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Homouniones</li> <li>• Heterouniones</li> <li>• Multi-uniión</li> <li>• Monocelda</li> <li>• Tandem</li> <li>• Apiladas mecánicamente</li> <li>• Separación espectral</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primera generación (monocristalinos o policristalinos de silicio)</li> <li>• Segunda generación (película delgada)</li> <li>• Tercera generación (polímeros, nanoestructuras y otros materiales)</li> </ul>

### 2.3.1 Celdas fotovoltaicas de silicio

Las primeras celdas solares de Si-c (silicio mono cristalino) se fabricaron en 1954 por Chapin, Fuller & Pearson, con uniones N-P, es decir cuando un cristal de silicio tipo P (con exceso de carga positiva o huecos) y otro de tipo N (exceso de carga negativa) se unen, se genera una región llamada de carga espacial, en la cual aparece un campo eléctrico producido por la reordenación de las cargas mediante la difusión térmica del boro en una oblea tipo N. Para los años 1960's alcanzó la eficiencia de conversión de 14~15 %.<sup>12</sup> Cuando un fotón incide sobre la región de carga espacial de la unión p-n de un cristal, se produce por efecto fotoeléctrico un par electrón-hueco, que son separados por el campo eléctrico existente en dicha región a ambos lados de la unión. Si unos conductores eléctricos a través de una resistencia conectan ambos lados de la unión, se producirá una corriente eléctrica (Figura 2.4).<sup>13</sup>



**Figura 2.4.** Representación gráfica del mecanismo de producción de corriente eléctrica en celdas de silicio N-P.

### 2.3.2 Celdas solares de barrera de Schottky

En la interfaz entre un metal y un semiconductor se puede inducir una capa de agotamiento o inversión en el semiconductor. Debido a los diferentes niveles de energía entre el nivel de Fermi del metal y la banda de conducción del semiconductor, se crea una diferencia de potencial abrupta (barrera de Schottky). La unión de Schottky es un intento de aumentar la eficiencia de las celdas solares mediante la introducción de un nivel de energía de impurezas en la banda prohibida. Estas impurezas pueden absorber más fotones de energía más baja, lo que mejora la eficiencia de conversión de energía de la celda. Este tipo de celda solar permite una mayor captura de luz y un transporte de portadores más rápido, en comparación con las celdas fotovoltaicas convencionales.<sup>14-16</sup>

Su construcción es diferente de la unión P-N convencional, debido a que en la unión Schottky se crea una unión de metal/semiconductor. Cuando los materiales se unen, los electrones en el material semiconductor tipo N fluyen de inmediato hacia el metal adjunto y establecen un intenso flujo de portadores mayoritarios. En este caso los electrones se inyectan en una región de electrones de la misma polaridad, donde la conducción eléctrica se realiza por medio de portadores mayoritarios.<sup>17,18</sup>

La magnitud del potencial que se genera en la unión metal/semiconductor se llama "altura de la barrera Schottky" (SBH, por sus siglas en inglés). Para una unión perfecta entre el metal y el semiconductor, puede ser realizada por medio de una difusión poco profunda o la implantación de iones de baja energía, donde la distribución de impurezas puede aproximarse por transiciones abruptas de concentración de impurezas entre las regiones P y N y con valor constante a ambos lados de la unión. El modelo Schottky-Mott da la SBH en términos de la afinidad electrónica del semiconductor, la función trabajo del metal y la banda prohibida.<sup>19</sup>

Para una unión entre un metal y un semiconductor tipo P, la altura de la barrera Schottky está en función de los valores de la sumatoria entre la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y la afinidad electrónica ( $E_{ea}$ ) menos el valor de la función trabajo ( $\phi$ ) como lo muestra la ecuación 1:

$$SBH = E_g + E_{ea} - \phi \quad \text{ecuación 1}$$

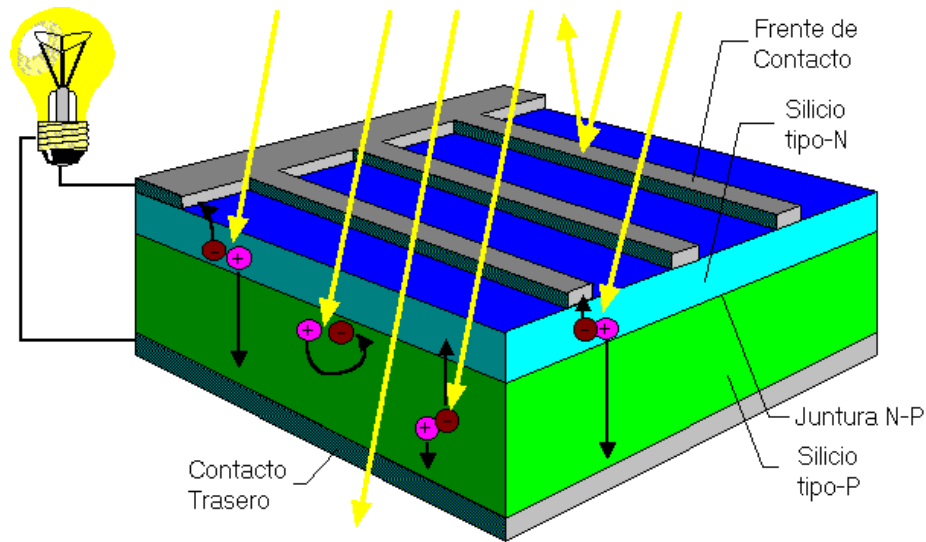
Mientras que la ecuación 2 lo representa para un semiconductor de tipo N, donde la SBH se obtiene mediante la diferencia entre de los valores de la función trabajo y la afinidad electrónica:

$$SBH = \phi - E_{ea} \quad \text{ecuación 2}$$

Similar a esto es la unión MIS (metal-aislador-semiconductor), en la que se inserta un aislador fino (de 1 a 4 nanómetros, típicamente) entre el metal y el semiconductor. El aislador funciona como una barrera tipo “túnel”, el cual es un fenómeno cuántico por el que una partícula viola los principios de la mecánica clásica penetrando una barrera de potencial o impedancia mayor que la energía cinética de la propia partícula, esto permite que los electrones y huecos pasen por efecto túnel con alguna probabilidad finita. En el modelo de Schottky-Mott, el aislador disminuye la altura de la barrera muy ligeramente, porque parte de la caída del campo eléctrico ocurre a través del aislante, en lugar de entre la superficie y la cavidad del semiconductor. Sin embargo, dado que la capa aislante tiende a ser más delgada que la región de agotamiento, la caída de potencial es pequeña y el efecto SBH es insignificante.<sup>19</sup>

## 2.4 Materiales utilizados en celdas fotovoltaicas

Las diferentes partes que constituyen las celdas solares fotovoltaicas comerciales de silicio se muestran en la Figura 2.5. Los materiales más indispensables para poder realizar una celda son el semiconductor y los contactos metálicos. Ya que en estos materiales es donde se lleva a cabo el proceso de conversión de energía.



**Figura 2.5.** Estructura básica de una celda solar fotovoltaica.

### 2.4.1 Contactos metálicos

Como su nombre lo indica, los contactos metálicos son capas metálicas que encapsulan al semiconductor, ya que se sitúan uno en la parte posterior y otro en la parte frontal, de estas capas se extraen los portadores generados. Las principales características que deben presentar los contactos metálicos son:

- Alta conductividad.
- Afinidad con el semiconductor.
- Bajo costo, fácil obtención y depósito rápido.
- Inertes con el semiconductor (no se produzcan reacciones químicas secundarias).
- Larga vida útil.

### 2.4.2 Óxidos conductores transparentes como contactos metálicos

Los óxidos conductores (TCO por sus siglas en inglés) son materiales que presentan una transparencia relativa en la región visible y son altamente conductores. El primer reporte de un TCO fue publicado en 1907 cuando Badeker <sup>20</sup> reportó una película de cadmio, que al ser oxidada era transparente y no perdía su propiedad conductiva. Desde ese entonces los TCO's han sido estudiados y han llegado a ser reconocidos a nivel mundial en la industria y

la investigación. Algunos de los TCO's más conocidos son el  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con Sn (ITO),  $\text{SnO}_2$  dopado con F (FTO),  $\text{SnO}_2$  dopado con Sb (ATO), ZnO dopado con Al (AZO) y ZnO dopado con In (IZO).<sup>20</sup>

El FTO presenta interesantes propiedades ópticas y eléctricas, lo que lo hace un material utilizado en una amplia gama de aplicaciones como las ventanas electrocrómicas, sensores de gases y contactos transparentes en celdas solares. Una de sus propiedades más importantes es el ser transparente a la luz visible y ser altamente reflectantes en la zona infrarroja del espectro electromagnético, de manera que puede ser utilizado como espejo en los conversores fotovoltaicos para longitudes de onda fuera de esta zona. Esto debido a que la mayoría de los materiales conductores son opacos y la mayor parte de los sólidos transparentes son aislantes. El FTO exhibe la ventaja también, de tener resistencias cercanas entre 10-12  $\Omega$ , con transmitancias del orden de 80-90 %, en el intervalo de los 300-1500 nm en el espectro electromagnético.<sup>21,22</sup>

Recientemente Zhu *Et al.* en el 2017 reportaron un estudio sobre la síntesis de películas de  $\text{SnO}_2$  y FTO preparadas por evaporación catódica, donde variaron la temperatura del sustrato y el flujo de oxígeno, para medir las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de los productos. Las temperaturas que utilizaron fueron 25, 150 y 300 °C, donde midieron el espesor de la película variando el flujo de oxígeno de 0.3 a 1.7 sccm. Concluyeron que las películas de FTO se pueden obtener a altos flujos de oxígeno, ya que la formación del FTO se ve favorecida cuando la temperatura y el flujo de aire se incrementan.<sup>23</sup> En 2017 también se publicó otro estudio del FTO depositado por evaporación catódica a baja temperatura. En este estudio también se midieron propiedades eléctricas, ópticas y estructurales del FTO, donde se utilizó una temperatura de depósito de 150 °C y la única variante del sistema fue el flujo de oxígeno, de 0.7-1.7 sccm. Concluyen en su reporte que se pueden obtener películas de FTO, tomando en cuenta que el flujo de oxígeno juega un papel muy importante, ya que se pueden obtener películas ricas en  $\text{SnO}_2$  haciendo que la resistividad y transmitancia del material disminuya.<sup>24</sup> En el mismo año Zhu y colaboradores presentaron también un estudio para depositar FTO por pulverización catódica, utilizando hidrógeno como gas reactivo. Las temperaturas utilizadas fueron de 150 y 300 °C, variando

el flujo de 0-8 % de hidrógeno a una presión de  $3.5 \times 10^{-3}$  Pa y en el rango de 0-16 % de la presión base de  $1.5 \times 10^{-2}$  Pa. De los resultados obtenidos, se obtuvieron películas con una transmitancia del 90.3 % y una resistividad de  $1.7 \times 10^{-2} \Omega$ , controlando el flujo de  $H_2$  a una temperatura de 150 °C; al incrementar la temperatura del sustrato a 300 °C, las propiedades cristalinas decrecen.<sup>25</sup>

Para la fabricación de FTO por espray pirólisis se han utilizado como precursores estaño diluido en ácido clorhídrico y fluoruro de amonio con una temperatura del sustrato de 500 °C, a un tiempo de deposición de 2 s durante 10 min en vidrio, variando la relación molecular del flúor en 10, 15, 20 y 25 %. A 20 % de F, obtuvieron la resistividad más baja ( $2.19 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ) y la mejor transparencia óptica (~80%).<sup>26</sup> Turgut *et al* presentan una investigación en las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales del FTO dopado con Nb. Los precursores fueron el cloruro de estaño, el fluoruro de estaño y el pentacloruro de niobio. Realizaron una variación en el dopaje de niobio (1-4 %), donde la menor resistencia fue obtenida con el 1 % de Nb, además obtuvieron una reflectancia en el IR entre 97.39-98.98 % y una transmitancia en el espectro visible alta, de manera que podría ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas.<sup>27</sup> En 2014, Mocaripoor y Bagheri, reportaron un estudio donde dopan el FTO con fósforo, utilizando como precursores el cloruro de estaño, fluoruro de amonio y el cloruro de fosforilo. Las concentraciones del dopante fueron 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, donde todos los depósitos se realizaron en vidrio a una temperatura de 480 °C. De las siete muestras estudiadas, las películas con 0.001 y 0.1 demostraron la transparencia óptica más alta en la región del visible.<sup>28</sup>

Comparando los estudios expuestos con el FTO por evaporación catódica y espray pirolisis, se puede observar que las propiedades ópticas y condiciones de reacción varían de manera significativa. En los reportes podemos observar que las condiciones de temperatura, tiempo de deposición, sustrato, distancia y gas inerte tienen una relación directa con los materiales resultantes. Esta revisión literaria nos permite obtener condiciones iniciales para la deposición del FTO en películas de vidrio, como en el caso de la temperatura del sustrato y los tiempos del depósito. Además, como demuestra la literatura, los precursores son

distintos a los que se utilizan en nuestra síntesis, de manera que nos permite dar una idea diferente y comparar nuestra metodología con la reportada.

Por otro lado, el ITO es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, típicamente la composición es de 10 % de SnO<sub>2</sub> y 90% de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al igual que el FTO es considerado como óxido conductor transparente, debido a que también posee propiedades de conducción eléctrica, es utilizado en diversas aplicaciones: espejos reflectores de calor, pantallas de instrumentos electrónicos, recubrimientos antireflejantes y celdas solares. El ITO presenta como características una alta transmitancia para la luz visible de hasta 95 %, baja resistividad eléctrica ( $10^{-4}$  Ωcm) y una alta reflectancia en el infrarrojo.<sup>29</sup> En 2017 existe un reporte de Gourab *et al*, donde realizan la síntesis de nanopartículas de ITO a temperatura ambiente para ser utilizado como reflector trasero en celdas de Si flexible. El ITO fue depositado por evaporación catódica, donde obtuvieron espesores entre 5-10 nm, concluyen que este tipo de nano partículas pueden ser utilizadas para celdas solares, lo que generaría un incremento de eficiencia debido al uso de este material en la parte inferior de la celda, gracias a que la corriente de corto circuito aumentaría.<sup>30</sup>

Li y colaboradores presentan un reporte de la síntesis de nanocables de ITO, en este estudio utilizan vidrio como sustrato. El sistema consistió de un horno tubular donde se utilizó un 0.5 % de oxígeno en atmósfera de argón, ajustado entre 0 y 120 sccm, a temperaturas entre 560-850 °C con un tiempo de crecimiento entre 20-50 min. Las condiciones ideales para aplicaciones relacionadas con energía fueron: un crecimiento por 5 min a una temperatura de 750 °C, con una presión parcial entre 0.38 a 3.23 mTorr.<sup>31</sup> Estudios relacionados con el depósito de películas de ITO por pulverización catódica, se utiliza un target de ITO en vidrio como sustrato, como gases de reacción utilizan el oxígeno y varían la potencia (80-200 W), temperatura (25-200 °C), el flujo de oxígeno (0-2sccm), la presión del sputtering (1-5 mTorr) y una presión de agua (0-10x10<sup>-5</sup> Torr). Donde las condiciones óptimas fueron: una temperatura de sustrato de 60 °C, una potencia de 200 W, una presión de 1mTorr, una presión de agua de 2x10<sup>-5</sup> Torr. La resistencia fue de 53 Ω y una transmitancia de 83%. Concluyen que cualquier incremento de potencia mejora la velocidad de depósito, pero



podría disminuir la calidad de la película, al igual que el incremento en las presiones podría generar defectos que disminuyen las propiedades eléctricas de las películas.<sup>32</sup>

Otro estudio muestra la síntesis de películas por pulverización catódica, donde también utilizan un target de ITO en sustratos de vidrio y una mezcla de argón con una relación de  $O_2/H_2$ , manteniendo un rango de 0.1 a 0.6 Pa. Después del depósito se les realizó un tratamiento térmico entre temperaturas de 50 °C y 300 °C por 1 hora. Obteniendo películas con morfología ultra lisa que puede ser utilizada como ánodo para aplicaciones energéticas, donde concluyen que se puede incrementar la velocidad de oxidación si se agrega oxígeno y puede ayudar a prevenir la formación de cúmulos metálicos que podrían crecer en las películas.<sup>33</sup> Un año después Moon y Han, realizaron un estudio del depósito de ITO por sputtering, usando como sustrato el polietersulfona a temperaturas entre 70-100 °C, variando la presión de hidrógeno, que se encontraba en una mezcla con argón. Los autores obtuvieron conductividades superiores a  $5.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  con un espesor de 200 nm. Concluyen que la adición de hidrógeno promueve la densidad de las especies iónicas del indio y oxígeno, lo que mejora la cristalinidad y formación del ITO a temperaturas menores de 100 °C.<sup>26</sup>

En el caso de las películas de ITO, la metodología del depósito por pulverización catódica ya ha sido reportada, por esta razón nuestro estudio no está enfocado en la mejora de este material. En cambio, a partir de la información más relevante como las temperaturas de sustrato, tiempos de deposición, presiones y potencia, son datos que nos permiten dar una aproximación a nuestro sistema. De esta manera tratamos de adecuar nuestras condiciones a manera de obtener el resultado de los materiales ya reportados.

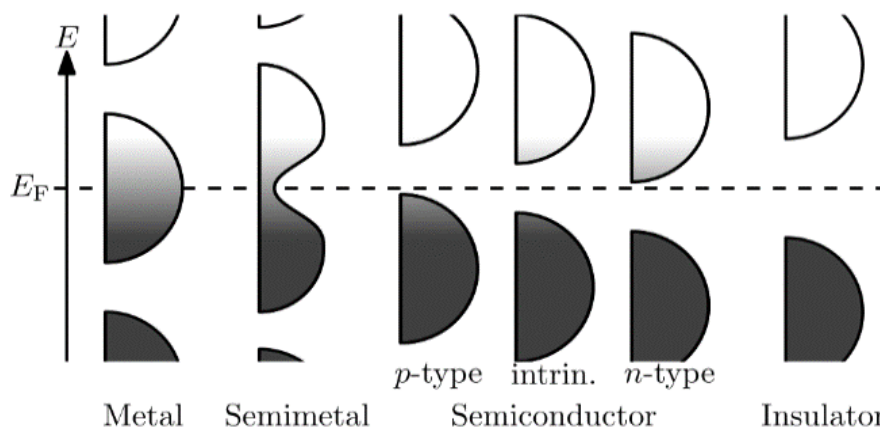
Como se ha mencionado en la literatura presentada, este tipo de materiales (FTO e ITO) pueden ser desarrollados para la generación de películas delgadas, debido a las propiedades ópticas y eléctricas que presentan. Además, los sistemas de depósito son semejantes a los que se utilizaron para la realización de este proyecto, dándonos una primera aproximación a las condiciones de preparación de TCOs. Estos TCOs se utilizarán como contactos posteriores e inferiores a la fabricación de las celdas solares de pirita.

### 2.4.3 Semiconductores

Los semiconductores son parte esencial de las celdas solares, al ser los materiales donde se lleva a cabo la generación y la recombinación de los electrones. Los semiconductores se pueden impurificar de una forma controlada, lo que se denomina dopaje, las impurezas pueden ser de dos tipos:

- Impurezas donadoras: si en su última capa tienen un electrón más que los átomos que constituyen la red.
- Impurezas aceptoras: si en su última capa tienen un electrón menos que los átomos que constituyen la red.

Cuando se introducen impurezas donadoras en el semiconductor, pueden perder un electrón fácilmente. Si se introduce un número de impurezas adecuado es posible conseguir que el número de electrones del semiconductor venga determinado por el número de impurezas. Estos semiconductores son conocidos como tipo N, algunos dopantes donadores son el Sb, As y P en silicio. De manera análoga, cuando se adhieren dopantes aceptores en el semiconductor, se pueden generar la aparición de un hueco en la red. Introduciendo el número de impurezas adecuado, se puede conseguir el número de huecos en el semiconductor y determinar el número de impurezas. Estos semiconductores son comúnmente reconocidos como tipo P.<sup>11</sup>



**Figura 2.6.** Representación gráfica de la teoría de bandas según el tipo de material.

En la Figura 2.6, se muestra las diferencias que existen entre un metal y un semiconductor, ya sea tipo N o tipo P y un aislante, según la teoría de bandas, la cual está basada en la mecánica cuántica. En esta teoría, se considera el enlace metálico como un caso extremo del enlace covalente, en el que los electrones de valencia son compartidos de forma conjunta y simultánea por todos los cationes. Desaparecen los orbitales atómicos y se forman orbitales moleculares con energías muy parecidas, tan próximas entre ellas que todos en conjunto forman una banda de energía. En los metales la banda de conducción y la de valencia están traslapadas. Para los aislantes es el caso contrario ya que están separadas. Para los semiconductores se observan 3 ejemplos, los tipo P, intrínsecos y los tipo N. En el tipo P, la banda de valencia está más cercana a la energía de Fermi, para el tipo N pasa lo contrario, donde la banda más cercana a la energía de Fermi es la de conducción. Mientras que la intrínseca muestra una distancia proporcional entre las dos bandas. Existe una gran cantidad de semiconductores utilizados en las celdas solares de película delgada, tales como silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe), sulfuro de cobre, indio, galio y selenio (GIS/CIGS).

#### 2.4.3.1 Silicio

El silicio es el semiconductor más utilizado en las celdas solares comerciales, esto debido a que presenta ventajas sobre otros materiales que también se han estudiado para la creación de celdas fotovoltaicas. Una de las razones por las que se utiliza el silicio en sistemas fotovoltaicos es la eficiencia, que teóricamente se puede alcanzar (30%). Aun así, de manera comercial las celdas de silicio presentan eficiencias entre el 15-18 %. Se pueden encontrar diferentes tipos de paneles según la estructura del silicio, donde se pueden encontrar paneles monocristalinos, policristalinos y amorfos.<sup>34</sup>

Características principales de las celdas solares de Si-monocristalino:

- 1) Elemento abundante como materia prima
- 2) El proceso de fabricación es semejante al de la tecnología de microelectrónica o de los circuitos integrados, por lo tanto, es una tecnología madura.
- 3) Eficiencia de conversión de luz a electricidad sin generar residuos contaminantes al momento de producir energía.

- 4) Es un dispositivo con propiedades eléctricas estables, los fabricantes de los módulos garantizan por más de 20 años su funcionamiento.<sup>12</sup>

A pesar de ser uno de los primeros dispositivos fotovoltaicos estudiados, las celdas a base de silicio siguen siendo estudiadas con el objetivo de alcanzar la máxima eficiencia posible. El reporte de Sonntag *et al* en 2017 muestra un ejemplo claro de las tecnologías que se están utilizando en la actualidad para mejorar la eficiencia en este tipo de dispositivos. En este estudio fabrican la cristalización directa del silicio en vidrio en fase líquida. Utilizando contactos de ITO/Ag. En este reporte la celda obtenida muestra una eficiencia de 13.2 % en dos diferentes densidades de dopaje de  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  y  $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ . Aun así concluyen que se puede mejorar el diseño de los contactos eléctricos, para obtener una eficiencia de 15.9 %, de esta manera muestran el potencial de esta tecnología.<sup>35</sup> En este mismo año, Eisenhauer *et al.* mostraron un nuevo sistema que denominan SMART (por sus siglas en inglés), donde utilizan una estructura con propiedades antirreflejantes. Ellos realizan una comparación entre las celdas reportadas en la literatura y su sistema donde mencionan que el sistema de tres dimensiones mejora la eficiencia a un 11.9%, debido a que mantiene en régimen la longitud de onda entre 300 nm y 700 nm. Concluyen que si este sistema se utiliza en otros dispositivos con mayor eficiencia, se podría observar una mejorara significativa.<sup>36</sup> Otro reporte de Zaki y El-Amin en 2017 muestra el efecto del espesor en las celdas solares en las propiedades eléctricas y ópticas, variando el espesor de las películas de silicio desde 100 hasta 800  $\mu\text{m}$ . El estudio concluye que la corriente fotoeléctrica aumenta con el espesor hasta llegar a 700  $\mu\text{m}$ , ya que a 800  $\mu\text{m}$  la resistencia decrece y la absorción incrementa. Los mejores espesores para obtener una alta eficiencia en celdas solares según los autores reportan es el de 700  $\mu\text{m}$ .<sup>37</sup>

#### 2.4.3.2 Partículas y películas de pirita

El sulfuro de hierro (II) es un material que se encuentra en la naturaleza de manera abundante, comúnmente conocido como pirita o el “oro de los tontos”. Se han realizado diversos estudios de este material, debido a las aplicaciones potenciales en materiales fotovoltaicos, termoeléctricos y materiales catódicos. El desarrollo de la pirita como

material para ser utilizado en la energía solar es debido a sus atractivas propiedades opto-eléctricas, presentando una banda prohibida de 0.8 a 0.95 eV, cercana a la que se presenta en los sistemas de silicio comerciales y un alto coeficiente de absorción ( $\geq 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para una longitud de onda  $\leq 700 \text{ nm}$ ), esta propiedad es importante para el desarrollo de sistemas fotovoltaicos, ya que la mayor cantidad de energía que se irradia, es en el intervalo visible como se muestra en el espectro solar AM 1.5 (ver figura 2.3). El tener un material con esta propiedad evita que se pueda calentar el dispositivo, lo que podría generar efectos negativos para la eficiencia del mismo. Además, las películas de pirita son fáciles de desarrollar por el método de espray pirólisis, debido a que los materiales son de fácil acceso, bajo costo y este método puede ser de fácil adaptación industrial.<sup>38-40</sup> Uno de los reportes más actuales en 2016 por Morales-Gallardo *et al*, presenta la síntesis de pirita por un sistema hidrotérmico. Como precursores se utilizan  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , manejando el agua como único disolvente. Los autores obtuvieron nano partículas de  $\text{FeS}_2$ , en fase cúbica, aun así los resultados por XPS presentaron óxidos y sulfatos presentes en las muestras.<sup>41</sup> En el mismo año un reporte de Song y colaboradores presenta la síntesis hidrotérmica de pirita para electrodos en celdas sensibilizadas al tinte. En este reporte, como único precursor de Fe y S se utiliza el  $\text{FeSO}_4$  para obtener las nanopartículas. Los autores concluyen que la pirita puede ser utilizada como una alternativa prometedora contra el platino ya que exhibe una gran excelente actividad catalítica.<sup>42</sup>

La pirita no solo ha sido reportada como polvo, un reporte de 2015 de Orletskii *et al*, muestra películas de  $\text{FeS}_2$  con un espesor superior al  $0.6 \mu\text{m}$  por espray pirólisis, utilizando tiourea y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores con una relación 3:1, variando la temperatura del sustrato 250, 300, 350 y 400 °C, en vidrio. Los resultados muestran una resistencia eléctrica entre los  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  y los  $800 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ , a temperaturas mayores a 250 °C y menores a los 400 °C. Los autores concluyen que estas películas pueden ser utilizadas como capa frontal en celdas solares con heterouniones.<sup>43</sup> En 2005, Ouertani y colaboradores presentaron la síntesis de películas de óxido de hierro por spray pirólisis para después, por sulfuración sintetizar pirita. La sulfuración se realizó a vacío ( $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ ) por 6 horas a 450 °C, y la pre-deposición fue a una temperatura de 350 °C con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Los autores concluyen que

debido a la alta densidad de estados localizados y a la gran heterogeneidad de los límites de grano, no fue posible obtener películas reproducibles de FeS<sub>2</sub>. Además las temperaturas deben ser cuidadas, para evitar la amplia distribución de los granos en el material.<sup>44</sup> Estos mismos autores presentan la formación de pirita cristalina para aplicaciones en celdas solares, el sistema que utilizan es el mismo, utilizando espray pirólisis para el hierro y la post-sulfuración. Solo que en este sistema realizaron dos sulfuraciones, la primera a las mismas condiciones 6 horas a 450 °C y la segunda hasta obtener una buena cristalización. Con este método lograron obtener una homogeneidad en las películas de pirita y condiciones aptas para aplicaciones fotovoltaicas, con un coeficiente de absorción de  $\sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>45</sup>

La importancia de revisar esta literatura es debido a que las condiciones de deposición de nuestro sistema fueron seleccionadas tomando como base las que se reportan en los artículos citados. De esta manera tratamos de replicar los resultados presentados en nuestro sistema diseñado. Al no ser artículos recientes nos permite demostrar con tecnología más avanzada los resultados obtenidos y compararlos con los obtenidos por estos autores.

## 2.5 Películas delgadas

Una película delgada es una fina capa de material creada a partir de la acumulación de átomos, moléculas o iones individuales sobre una superficie. El espesor típico de una película delgada es menor a 1  $\mu\text{m}$ , esto para aprovechar las características superficiales como emisión de electrones, fotones, catálisis, entre otros. Las aplicaciones de estos materiales son diversas, se han utilizado desde hace más de 50 años en la fabricación de dispositivos electrónicos, como recubrimientos ópticos, anticorrosivos y con fines decorativos.

## 2.6 Métodos de fabricación de películas delgadas

Actualmente existe un sin número de métodos de fabricación de películas delgadas, lo que permite controlar el tamaño, forma, propiedades químicas, ópticas catalíticas y de estructura para diversas aplicaciones, según sea el tipo de material a trabajar, las condiciones, el costo y complejidad de la técnica.<sup>46</sup> Estos procesos se pueden clasificar de la siguiente manera:

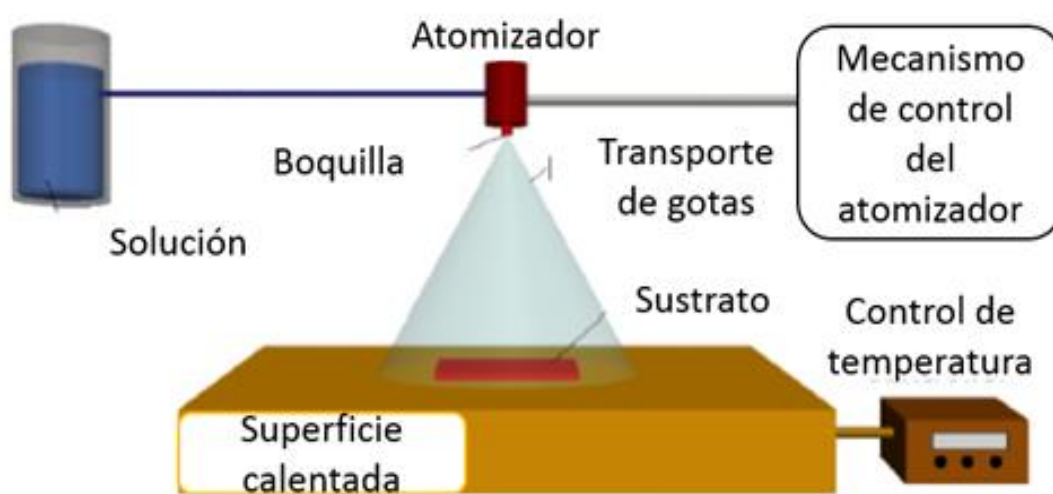
- ❖ Procesos físicos
  - Evaporación (al vacío, por haces de electrones, térmica, etc.).
  - Epitaxia de haces moleculares.
  - Pulverización catódica.
- ❖ Procesos fisicoquímicos
  - Procesos de plasma.
  - Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización, etc.).
- ❖ Procesos químicos en fase gaseosa
  - Deposición química en fase vapor (CVD).
  - Epitaxia en fase vapor.
  - Implantación de iones.
  - Espray pirólisis.
- ❖ Procesos químicos en fase líquida
  - Electrodeposición.
  - Epitaxia en fase líquida.
  - Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización, etc.).

De las técnicas antes mencionadas, para este trabajo se han seleccionado: espray-pirólisis, evaporación catódica y evaporación térmica, debido a que representan una opción para la obtención buenas propiedades ópticas y eléctricas en los materiales que se sintetizarán. A continuación, se describen cada una de las técnicas.

### 2.6.1 Espray pirólisis

La pirólisis por aspersion es una técnica de procesamiento que se considera en la investigación para preparar películas finas y gruesas, revestimientos cerámicos y polvos. El

equipo típico consiste en un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustrato y un controlador de temperatura (Figura 2.7). La deposición de película fina, usando la técnica de espray pirólisis, implica pulverizar una solución de sal metálica sobre un sustrato calentado. Las gotas impactan sobre la superficie del sustrato, se dispersan en una estructura en forma de disco y sufren descomposición térmica. La forma y tamaño del disco depende de la distancia entre el atomizador-sustrato, volumen de la gota, así como de la temperatura del sustrato. Consecuentemente, la película se compone usualmente de discos solapados de sal metálica que se convierten en óxidos sobre el sustrato calentado.<sup>47</sup>



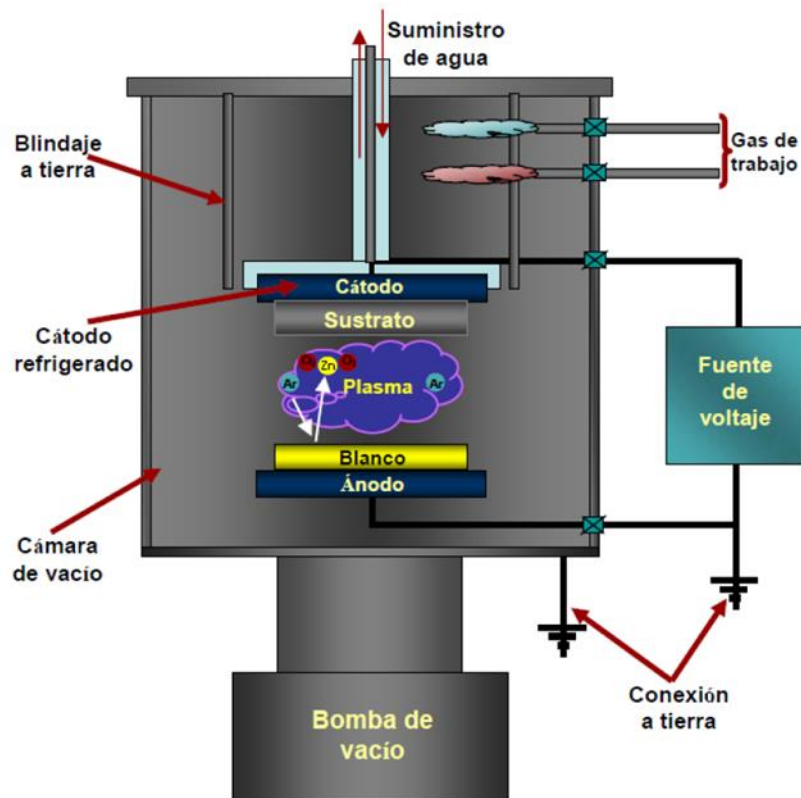
**Figura 2.7.** Modelo básico del equipo de rocío pirólítico

A diferencia de muchas otras técnicas de fabricación de película, el espray pirólisis representa un método de procesamiento muy simple y relativamente rentable, ya que la técnica no demanda altos costos de producción. Un factor ventajoso del espray pirólisis es que pueden depositarse los precursores del compuesto que se busca mezclando las soluciones de cada uno de ellos, teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor. Además, en teoría puede depositarse cualquier compuesto soluble y las películas que se producen pueden tratarse térmicamente una vez hecho el proceso.<sup>48</sup>



## 2.6.2 Pulverización catódica

El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato (Figura 2.8). En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. El argón es un gas inerte, el cual es el medio más común, porque es un gas raro, pesado y sobre todo abundante. La naturaleza inerte del argón inhibe compuestos a formarse en la superficie del blanco.<sup>49</sup>

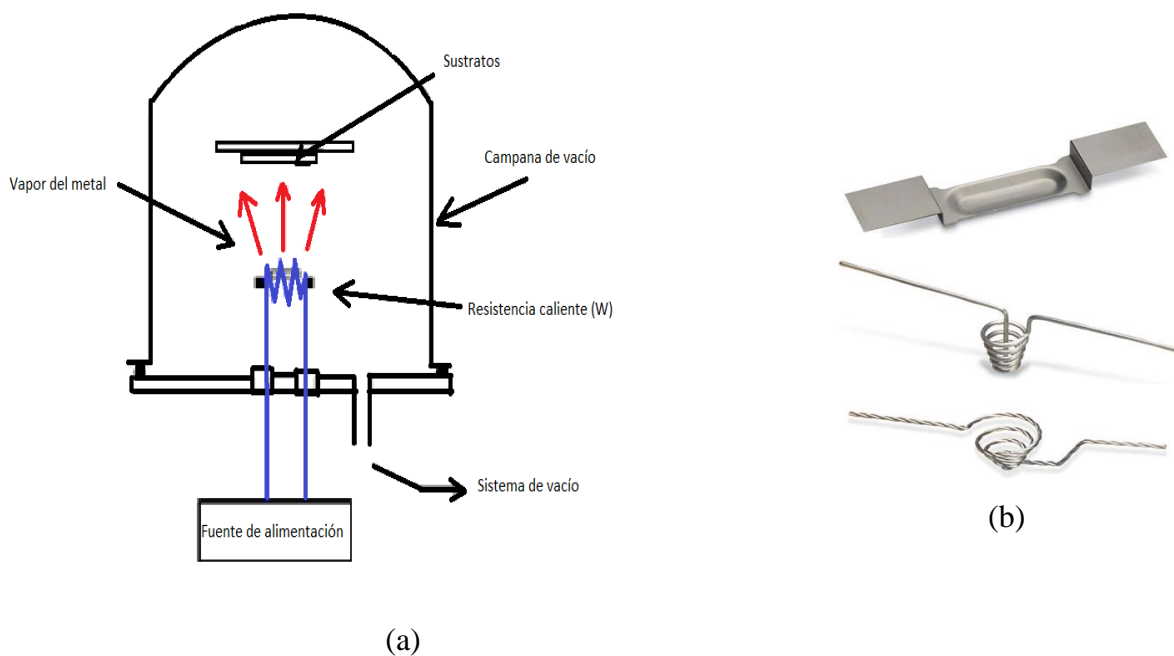


**Figura 2.8.** Representación esquemática de un sistema de pulverización catódica (Sputtering).

La pulverización catódica ha sido utilizada para crear recubrimientos sobre plásticos, lentes antirreflectivos y oftálmicos, obtener películas aplicables en espejos para láseres, también ha sido empleado para limpiar superficies y crear películas conductoras transparentes ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cd-Sn-O}$ ) y superconductoras ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ <sup>9</sup>).

### 2.6.3 Evaporación térmica

La evaporación térmica es un proceso físico de deposición en fase vapor (PVD), normalmente en alto vacío ( $10^{-5}$  torr o valores de vacío superiores), en el cual átomos o moléculas alcanzan un sustrato desde una fuente térmica de vaporización, sin colisiones en la cámara de depósito.<sup>50,51</sup> Como se muestra en la Figura 2.9, el material a evaporar se coloca sobre una fuente calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, radiación, haz de electrones, láser o descarga de arco. El fenómeno de sublimación se hace presente debido a que el sólido pasa directo a fase vapor. El vapor se expande dentro de la cámara que contiene al sustrato, y posteriormente condensa en el sustrato que se mantiene a menor temperatura.<sup>46,52</sup>



**Figura 2.9.** (a) Representación gráfica de una evaporadora térmica al vacío. (b) Algunas de las superficies usadas como resistencia para calentar al material que se desea evapora.

En la tabla 3 se muestra la comparación de la evaporación térmica como técnica de fabricación de películas delgadas. Podemos resaltar entre las ventajas el hecho de que es una técnica más económica que otras para el depósito de materiales de alta pureza. <sup>46</sup>

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas de la evaporación térmica contra otras técnicas físicas. (sugiero que las tablas las pongas a reglón sencillo)

Ventajas	Desventajas
Altas velocidades de deposición	Pobre uniformidad en una gran área de depósito
Controlar la velocidad de depósito es relativamente fácil	Dificultad para depositar muchas aleaciones y compuestos
Las fuentes pueden ser de distintas formas	Altas cargas de radiación de calor durante el proceso.
Los materiales de alta pureza para las fuentes de vaporización no son caros.	Pobre utilización del material vaporizado
Pueden depositarse películas de alta pureza fácilmente sin contaminación alguna.	Películas con propiedades no siempre óptimas
Es mucho más barato que otras técnicas PVD.	Pocas variables disponibles para el control de propiedades en la película delgada.

## CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

### 3.1 Justificación

Actualmente los gastos energéticos que demanda la sociedad han llegado a ser un gran problema económico, social y ambiental. El problema económico oscila en el costo que se genera al gastar energía eléctrica sin conciencia, la dificultad de transportar este servicio y la gran solicitud de esta, lo ha llevado a subir sus precios, generando problemas en los bolsillos de quienes la consumen. Es aquí donde el problema se vuelve más grande, la sociedad tiene que lidiar con el incremento de precios de este servicio por no ser realista y optimizar sus propios gastos energéticos. Debido a lo anterior el medio ambiente, la flora y la fauna termina siendo dañada, ya que casi un 85 % de la electricidad que se produce en México sigue siendo por técnicas convencionales y solo un 15 % se realiza por medio de tecnologías renovables, como la hidráulica, geotérmica, solar, entre otras.

Los problemas descritos han propiciado que la sociedad científica y tecnológica se enfoque en desarrollar sistemas que cubran los tres aspectos de la sustentabilidad, lo social, lo económico y lo ambiental es decir que sean tecnologías sustentables. Aquí es donde la energía solar presenta varias ventajas respecto a las fuentes de energía convencionales, lo que la hace más atractiva para seguir desarrollando materiales y dispositivos innovadores para conversión eficiente de energía solar a eléctrica. De acuerdo con lo descrito en la literatura, los insumos para producir materiales eficientes son costosos, escasos y en ocasiones peligrosos y contaminantes. Con respecto a los sistemas de depósito de películas delgadas, ocurre lo mismo, son sistemas automatizados, óptimos, con condiciones únicas de laboratorio que generan grandes costos además de que las propiedades del material no se reproducen cuando se escalan a nivel industrial. Un aspecto importante de los sistemas descritos en este trabajo de ITO, FTO y FeS<sub>2</sub>, es que no han sido reportados en la literatura, utilizando diferentes acomodos con los contactos eléctricos y el semiconductor, lo que nos da la oportunidad de investigar dispositivos innovadores que puedan servir como primera aproximación a sistemas con eficiencias desconocidas que pueda crear una nueva línea de

investigación para proyectos futuros. Lo descrito anteriormente motivó a desarrollar este proyecto de investigación, con sistemas que pueden ser fácilmente escalables, con materiales que son de bajo costo y abundantes en la naturaleza como lo son la pulverización catódica, el spray pirolisis y la evaporación térmica.

### 3.2 Objetivo general

Obtener dispositivos fotovoltaicos del tipo barrera de Schottky a partir de pirita y óxidos conductores transparentes (FTO/ITO) por medio de deposiciones fisicoquímicas, para evaluar su eficiencia en el aprovechamiento de energía solar fotovoltaica.

### 3.3 Objetivos particulares

1. Establecer las condiciones para realizar la síntesis y deposición del óxido de estaño dopado con flúor (FTO) por espray-pirólisis.
2. Establecer las condiciones para realizar la síntesis y deposición por el método de pulverización catódica del óxido de estaño-indio (ITO).
3. Establecer las condiciones para realizar la síntesis y deposición de pirita a partir de una fuente de hierro y azufre por el método de espray pirólisis.
4. Obtener las condiciones necesarias para la deposición de aluminio por evaporación térmica.
5. Desarrollar cuatro dispositivos ópticos a partir de las condiciones obtenidas de la deposición de cada material y evaluar la eficiencia de los diferentes dispositivos obtenidos.

## CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Materiales y reactivos

La Tabla 4 muestra, algunas características, la marca y los materiales utilizados en todo el proyecto para el desarrollo de las celdas fotovoltaicas.

**Tabla 4. Reactivos**

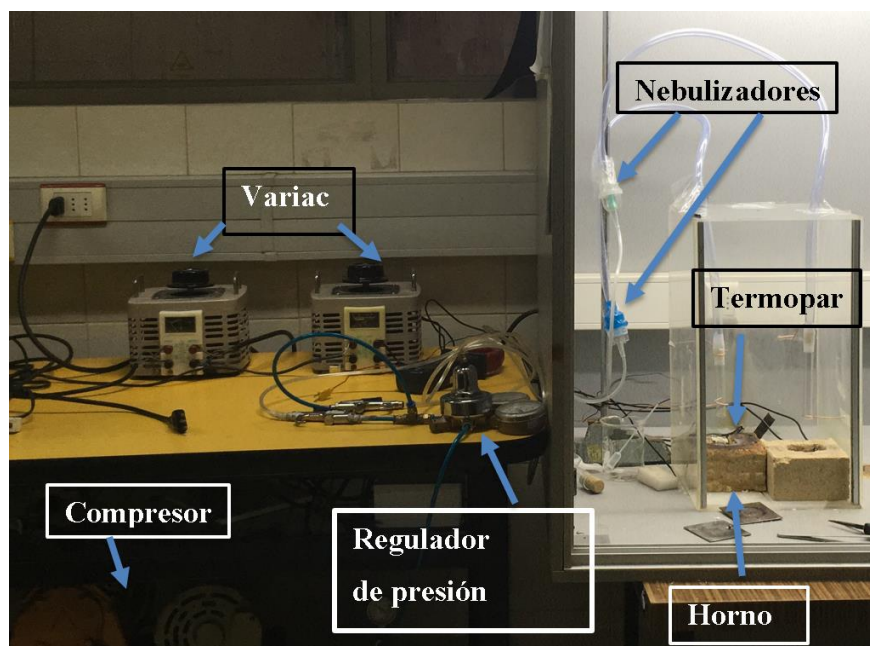
Material	Características	Marca
Tricloruro de hierro	CAS: 7705-08-0 (99.99%)	Sigma Aldrich
Citrato de sodio	CAS: 6132-04-3 (99%)	Sigma Aldrich
Cloruro de estaño	CAS: 7772-99-8 (98%)	Sigma Aldrich
Tiourea	CAS: 62-65-6, (98%)	Merck
Ácido Fluorhídrico	48 %, 1.15 g/mL	J.T.Baker
Sustratos de ITO	12 ohms, 6.25 cm <sup>2</sup>	Merck
Placa de aluminio	(99.99%)	
Pellets de aluminio	(99.999%)	Kurt J. Lesker
Target de ITO	3" (99.999) T <sub>f</sub> = 1800 °C	Kurt J. Lesker.

### 4.2 Preparación y sistema para depósito de películas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO)

Para realizar la solución precursora de FTO, se pesaron 18.962 g de cloruro de estaño, después se añadieron 100 mL de agua destilada, una vez solubilizado, se agregaron 3.625 mL de ácido fluorhídrico. Se agitó la solución por 1 minuto, posteriormente se preparó el sistema de spray pirólisis para realizar el depósito.

El sistema de spray pirólisis utilizado para la fabricación de películas de FTO es el que se muestra en la Figura 4.1. Este sistema se diseñó en el laboratorio, está compuesto por: un compresor de aire, cuya salida está conectada a un regulador de presión, el aire del

compresor es enviado a un nebulizador el cual se encarga de dividir en pequeñas gotas la solución. Una vez generada la nube de gotas esta se deposita sobre los sustratos a alta temperatura. Los sustratos se calientan sobre una lámina de acero inoxidable, donde la temperatura se regula con un control de temperatura y un termopar.



**Figura 4.1.** Sistema de espray pirólisis para la preparación de FTO.

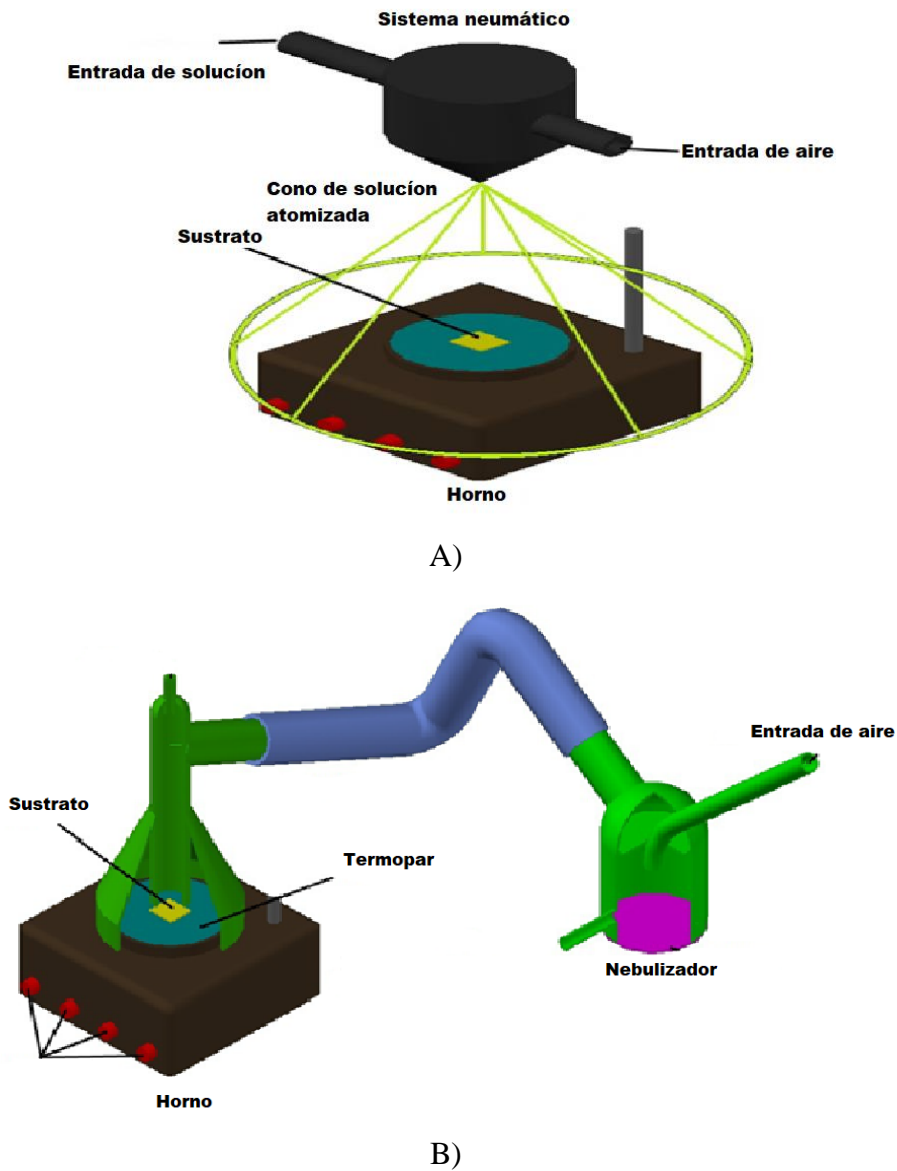
Las condiciones óptimas de depósito que se encontraron fueron a una temperatura de 400 °C, 35 psi de presión, una distancia boquilla-sustrato de 6 cm y 3 minutos de depósito.

### 4.3 Preparación y sistema para depósito de películas de pirita (FeS<sub>2</sub>)

Para la síntesis de FeS<sub>2</sub>, se mezclaron 2.941 g de citrato de sodio y 1.622 g de tricloruro de hierro en 100 mL de agua destilada, en agitación constante. Por separado, se disolvieron 3.045 g de tiourea en 100 mL de agua destilada, en agitación constante. Una vez alcanzada la homogeneidad de las dos soluciones se mezclaron obteniendo la solución precursora para generar el proceso de espray pirólisis, una vez estando en reposo tiene un tiempo de uso de 3h ya que la agitación disminuye su tiempo de utilidad.

### 4.3.1 Sistema de espray pirólisis

El sistema de espray pirólisis para las películas delgadas de pirita es similar al utilizado en la preparación de FTO, pero con diferentes boquillas rociadoras. Para pirita se utilizó la boquilla mostrada en la Figura 4.2a, donde un conducto es de aire comprimido y el otro de la solución precursora. En este sistema se genera un cono de espray que incide en la placa caliente para hacer la reacción de pirólisis.



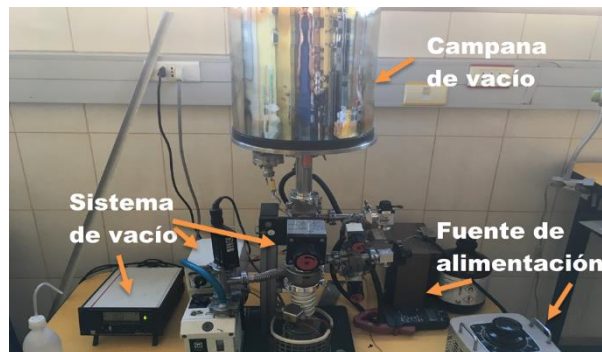
**Figura 4.2.** A) Sistema de espray pirólisis para la preparación de películas de  $\text{FeS}_2$  con doble boquilla. B) Sistema de espray pirólisis para deposición de FTO con nebulizador.



Se realizó un estudio preliminar para obtener las condiciones óptimas, distancia, tiempo de depósito, presión de aire comprimido y temperatura. Se encontró que la temperatura del sustrato fue de 350 a una presión de 10 psi, la distancia boquilla-sustrato fue de 30 cm, durante 5 min de tiempo total de depósito (5 s de spray y 55 s de reacción), a estas condiciones la resistencia de la pirita alcanzó valores en un rango de 30-40 kOhm. Las primeras pruebas se realizaron en sustratos de vidrio.

#### 4.4 Depósito de contactos de aluminio

Para obtener los contactos eléctricos en los dispositivos sobre óxidos conductores/pirita, se realizó un depósito de aluminio por evaporación térmica. La Figura 4.3 muestra la evaporadora térmica, donde una resistencia de tungsteno se operó a 5 V.

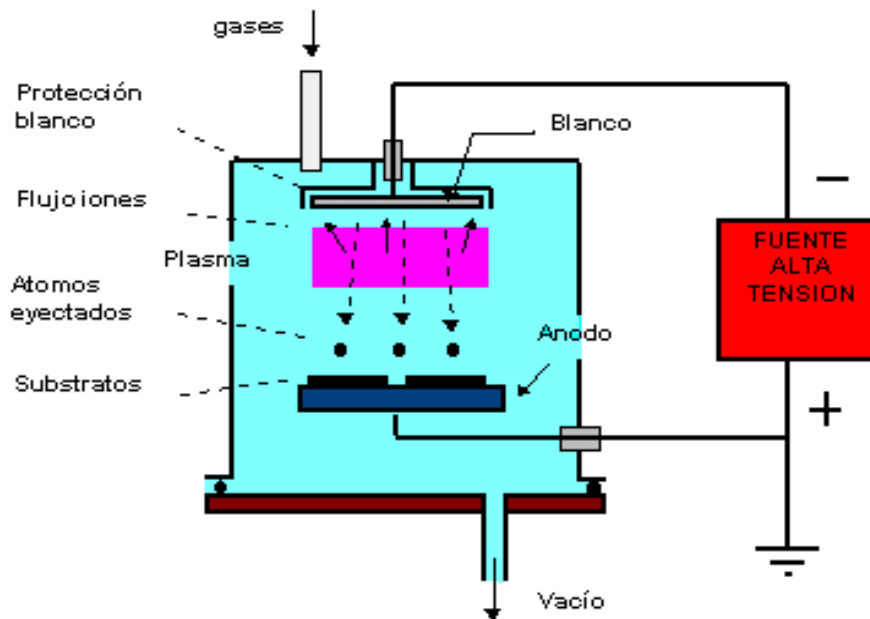


**Figuras 4.3.** Evaporadora térmica.

Para realizar el depósito de aluminio, se agregaron pellets de aluminio a la canasta de tungsteno, con un vacío de  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Una vez alcanzado el alto vacío, se encendió el variac aplicando 5 V por 10 s. Terminado el tiempo de depósito, se quitó el vacío y las películas se retiraron de la cámara. Para obtener películas que no tuvieran contacto con el metal superior de los dispositivos, se realizaron mascaros con áreas circulares más pequeñas.

#### 4.5 Preparación de películas de óxido de indio dopado con estaño (ITO)

El ITO fue depositado por evaporación catódica, este sistema se muestra en la Figura 4.4. Las principales variables de depósito por evaporación catódica son: presión del gas de depósito, temperatura de sustrato, potencia, tiempo de depósito y distancia blanco-sustrato. La fabricación de ITO se realizó en una atmósfera de argón a  $1.6 \times 10^{-2}$  torr, a 250 W de potencia por radio frecuencia, una distancia de 2" entre el target-sustrato, temperatura ambiente y tiempo de depósito de 15 min. Estas condiciones dieron películas de ITO con una resistencia de 9 ohm.



**Figura 4.4.** Sistema de evaporación catódica

#### 4.6 Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos tipo barrera de Schottky

Una vez obtenidas las condiciones de depósito de cada material, se fabricaron cuatro diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos del tipo barrera de Schottky. En estos dispositivos se varió el acomodo de las capas de los materiales conductores, dando lugar a las siguientes configuraciones: vidrio/FTO/pirita/aluminio (VFPA), aluminio/pirita/FTO

(APF), vidrio/ITO/pirita/aluminio (VIPA) y aluminio/pirita/ITO (API). A continuación, se describe como se fabricaron estas celdas.

- Celdas VFPA:

Primero se llevó a cabo el depósito de FTO por spray pirólisis, el sistema se probó en repetidas ocasiones hasta obtener las conductividades deseadas en sustratos de vidrio, una vez obtenidas las películas de FTO se depositaron las películas de FeS<sub>2</sub> por spray pirólisis, hasta la obtención de sistemas con conductividades similares entre sí. Posteriormente para terminar el dispositivo se depositó el aluminio sobre la pirita.

- Celdas APF:

Se utilizó una placa de aluminio como sustrato, sobre esta se llevó a cabo el depósito de las películas de pirita por spray pirólisis, bajo las mismas condiciones que se realizó con el FTO. Una vez que se logró reproducir el depósito de la pirita en varios sustratos, se preparó el sistema para llevar a cabo el depósito del FTO.

- Celdas VIPA.

En este dispositivo se evitó la deposición de ITO sobre vidrio ya que los sustratos ya están preparados, solo se llevó a cabo la deposición del FeS<sub>2</sub>. El sistema se preparó para la deposición de las películas posteriormente se trasladaron al evaporador térmico para la colocar el contacto de aluminio. Cabe mencionar que el semiconductor sigue teniendo las mismas condiciones de deposición.

- Celdas API.

Al igual que en el dispositivo APF, la placa de aluminio se utilizó como sustrato. También la pirita se depositó sobre el aluminio por spray pirólisis bajo las mismas condiciones. Terminada la deposición de las películas realizó el depósito de ITO en el evaporador catódico.

Una vez que las celdas VFPA, APF, VIPA y API se tuvieron por triplicado con condiciones similares, se midió su respuesta corriente-voltaje, con estos resultados se calculó la eficiencia de conversión de todos los dispositivos.

#### 4.7 Depósito de FTO en celdas solares comerciales

Se depositó FTO sobre celdas solares comerciales envejecidas de la marca WUXI. Las condiciones de depósito fueron como se describió en la sección 4.2. Dando lugar a dispositivos del tipo Al/p-Si/n-Si/Al/FTO. En estas celdas se midió la eficiencia antes y después del depósito de FTO, utilizando los datos I-V que se obtienen del simulador solar.

#### 4.8 Caracterización de los materiales

Se utilizaron las siguientes técnicas para la caracterización de los materiales y dispositivos:

- Difracción de Rayos-X.

Los difractogramas fueron realizados a temperatura ambiente, en un difractómetro Siemens D5000 con radiación de  $\text{CuK}\alpha$  operado a 40kV y 30 mA. De esta técnica se busca identificar compuestos cristalinos de una manera no destructiva.

- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos XPS.

Se midieron los espectros de XPS en un sistema STAIB Instrumet, la presión de trabajo en la cámara de análisis fue de  $1 \times 10^{-7}$  mbar. La energía de unión (BE) se calibró usando la energía de unión del C-1s (285.0 eV), que corresponde al carbono residual presente en la superficie de los materiales. Los espectros de cada elemento se ajustaron utilizando el programa SDP (versión 4.1). Esta técnica da información de la composición química de las superficies de los materiales.

- Espectroscopia Raman y AFM.

Se utilizó el equipo Witec Alpha 300R, utilizando AFM en modo contacto con puntas de silicio. Con la espectroscopia Raman se obtiene información vibracional de los átomos

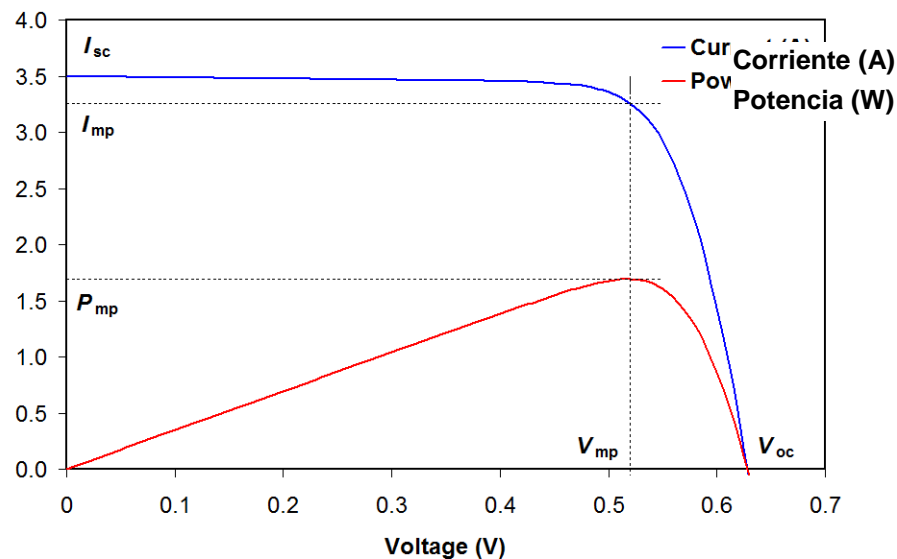
presentes en los materiales. Mientras que con AFM se puede conocer la topografía de las superficies.

- Simulador Solar.

Para medir las curvas I-V se utilizó un simulador solar marca PET, modelo #SS50AAA, utilizando parámetros normalizados, tales como radiación de  $1000 \text{ W/m}^2$ , una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y cero grados de inclinación. De este simulador se extraen los datos corriente-voltaje de los dispositivos ya ensamblados.

#### 4.9 Caracterización de las celdas tipo barrera de Schottky

Cuando se ilumina un dispositivo fotovoltaico que está conectado a una carga externa, éste funciona como generador de energía, lo que exhibe valores de corriente (I) y voltaje (V) que son variables en función de las condiciones de operación. Para calcular las eficiencias de las celdas fotovoltaicas, deben de medirse curvas I-V en un sistema con condiciones de medida estándar, las cuales son  $1000 \text{ W/m}^2$  de irradiancia con distribución espectral AM1.5G y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura. Las curvas I-V tienen la forma que se muestra en la Figura 4.5.



**Figura 4.5** Curva I-V característica de una celda fotovoltaica en iluminación AM1.5G, se indican algunos de sus parámetros principales. La curva punteada representa la curva P-V.

De las curvas I-V medidas en condiciones estándar, se determinan cuatro parámetros, que se indican en la Figura 4.5, los cuales son: la corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la corriente y voltaje de máxima potencia ( $I_{mp}$ ,  $V_{mp}$ ), respectivamente. Estos cuatro parámetros se utilizan para calcular dos características de enorme importancia para las celdas solares:

- El factor de forma (FF) es la relación entre la potencia máxima ( $P_M$ ) -producto de la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia- y el producto entre  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ . Se usa para cuantificar la forma de la curva característica, se calcula como:

$$FF = \frac{P_M}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_M V_M}{I_{sc} V_{oc}} \quad \text{ecuación 1}$$

- La eficiencia de conversión energética ( $\eta$ ), expresada como un porcentaje, viene dada por la relación entre la potencia eléctrica que puede entregar la celda y la potencia  $P_L$  de la radiación luminosa que incide sobre ella, se calcula como:

$$\eta = \frac{P_M}{P_L} = \frac{I_M V_M}{P_L} = \frac{FF * I_{sc} V_{oc}}{P_L} \quad \text{ecuación 2}$$

Como indicación de carácter general, un aumento de la corriente de cortocircuito y/o del voltaje de circuito abierto de la celda, conducen a una mayor eficiencia del dispositivo.<sup>12</sup>

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Pruebas preliminares

Antes de obtener las condiciones óptimas para conseguir películas de FTO con resistencia eléctrica de entre 10 y 30 Ohm, se realizaron pruebas preliminares, variando la distancia entre el sustrato-boquilla, la temperatura de sustrato, la presión de aire comprimido y el tiempo de depósito. Para la temperatura del sustrato se utilizó como primera aproximación la reportada en la literatura (450 °C), después se fue ajustando según las resistencias obtenidas en las películas de FTO. Cabe mencionar que a mayor tiempo de depósito (4 y 5 min), la película se hace mucho más gruesa y deja de ser transparente, por lo que no cumple la función de TCO, además los valores de resistencia no mejoran de manera significativa. A temperaturas de 450 y 480 °C, los sustratos se fragmentan, mientras que a temperaturas <400 °C los valores de resistencia son muy altos para la aplicación de contactos eléctricos en celdas fotovoltaicas. La distancia sustrato-boquilla óptima para que el depósito se lleve a cabo homogéneamente es de 5 cm. En cambio, la presión a valores > 35 psi, el gasto de solución es mayor; y a presión < 35 psi, no se alcanzan películas homogéneas.

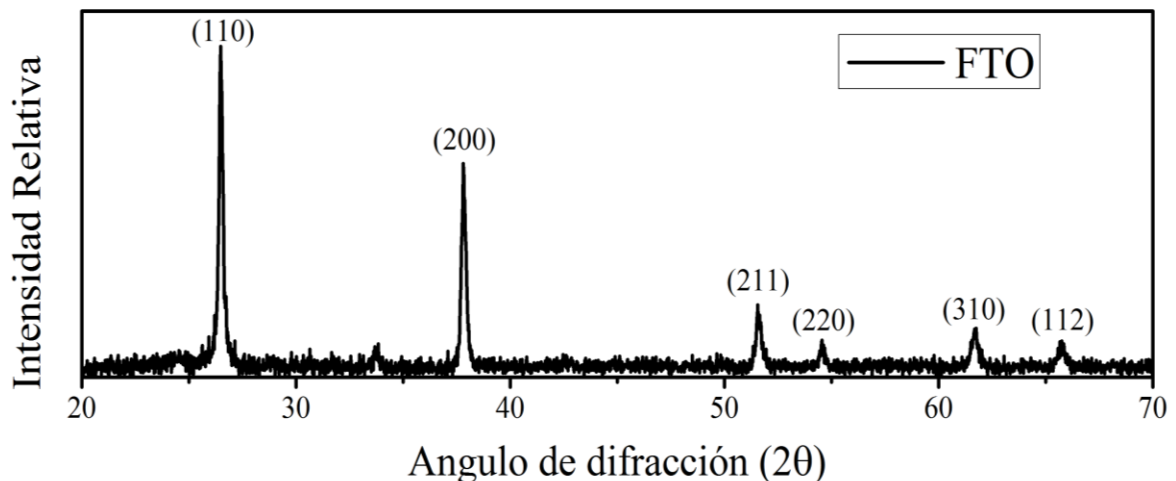
En la pirita al igual que en el FTO, el incremento de temperatura (en el rango de 400-450 °C) favorece el rompimiento de los sustratos de vidrio y los valores de las resistencias son mayores a 1 MOhm. En el caso del uso de la presión de aire comprimido > 10 psi, los sustratos se expulsan del área de depósito. A menores distancias sustrato-boquilla se generaron gotas más grandes, lo que impide que la formación de películas delgadas. A mayores tiempos de spray, decrece la temperatura del sustrato; a mayores tiempos de reacción, la resistencia aumenta y el color de la película cambia a color rojizo, dando lugar a la formación de óxidos de hierro.

Los materiales obtenidos FTO, pirita, ITO y aluminio se caracterizaron fisicoquímicamente como se describe en la siguiente sección, para posteriormente utilizarlos en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, como se explica en la sección 5.2.

## 5.2 Caracterización de los materiales

### 5.2.1 Películas de FTO

El FTO depositado por spray-pirólisis se caracterizó por DRX, en la figura 5.1 se muestra el difractograma correspondiente. La figura muestra 6 difracciones en el rango de 20-70° ( $2\theta$ ), las cuales representan los planos de Bragg: (110) en 26.48°, (200) en 37.80°, (211) en 51.56°, (220) en 54.62°, (310) en 61.76° y el (112) en 65.76°. Estos planos corresponden a la estructura cristalina de la casiterita, representativa del  $\text{SnO}_2$ , con número de carta: JCPDS #84576.<sup>53,54</sup> La definición de las difracciones indica que las películas de FTO son policristalinas. Este resultado nos demuestra de manera significativa que tenemos la presencia del  $\text{SnO}_2$ , presente en el FTO, para corroborar estos resultados se ha decidido leer las películas por espectroscopia Raman.

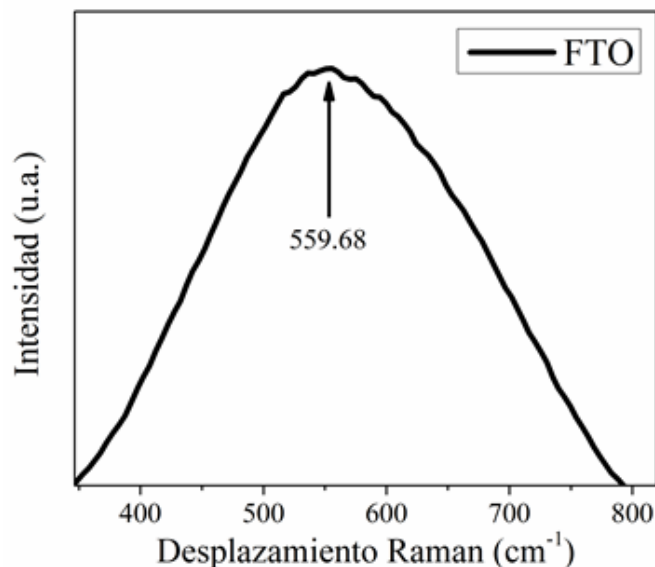


**Figura 5.1.** Patrón de difracción de rayos X de películas de FTO.

Posteriormente el FTO se analizó por espectroscopia Raman. En la figura 5.2 se muestra el espectro Raman de FTO, se observa un pico en  $559.68 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de la casiterita,  $\text{SnO}_2$ , de acuerdo con lo reportado en la literatura donde se describe que aparece en el rango de  $550\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>55-57</sup> De esta manera atribuimos de



manera positiva que el pico representa la vibración de la casiterita del SnO<sub>2</sub> y se correlacionan de manera directa con los resultados obtenidos en DRX.



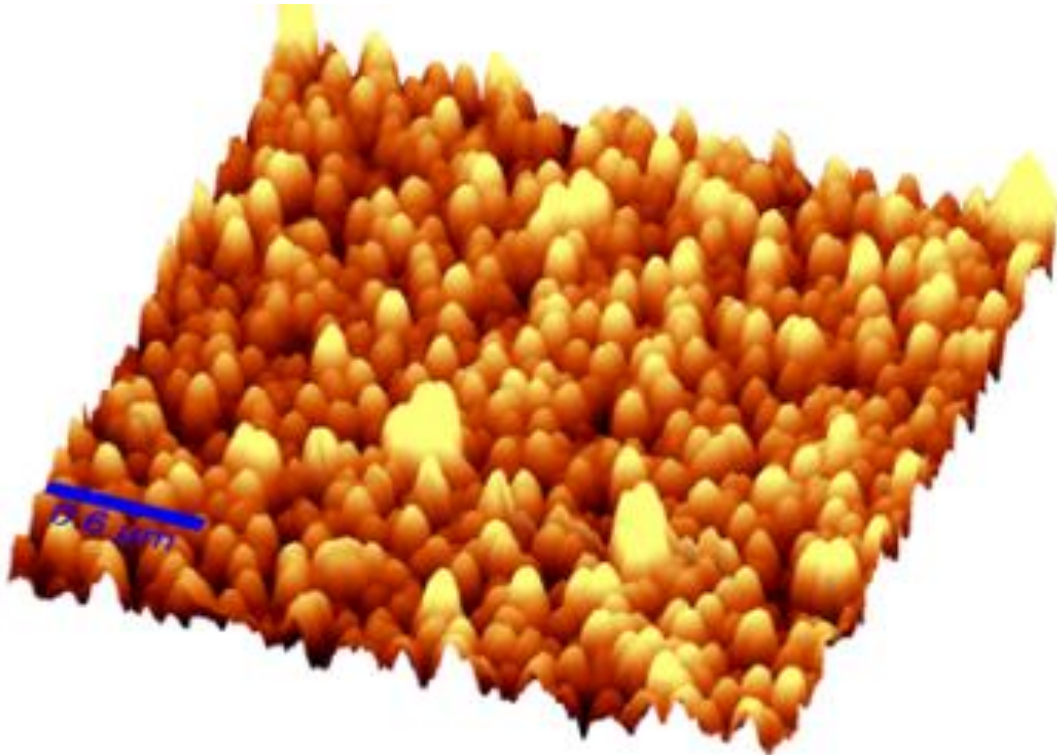
**Figura 5.2.** Espectro Raman de películas de FTO.

Se utilizó la microscopía de fuerza atómica para analizar la superficie del FTO. En la imagen AFM de la figura 5.3 se observa que la superficie está compuesta de conos-columnas, esta morfología es semejante a la reportada previamente para FTO crecido por spray pirólisis.<sup>58,59</sup> Con el fin de confirmar que nuestro material representa al FTO de manera morfológica, para corroborar los datos obtenidos se realizó la espectroscopia XPS.

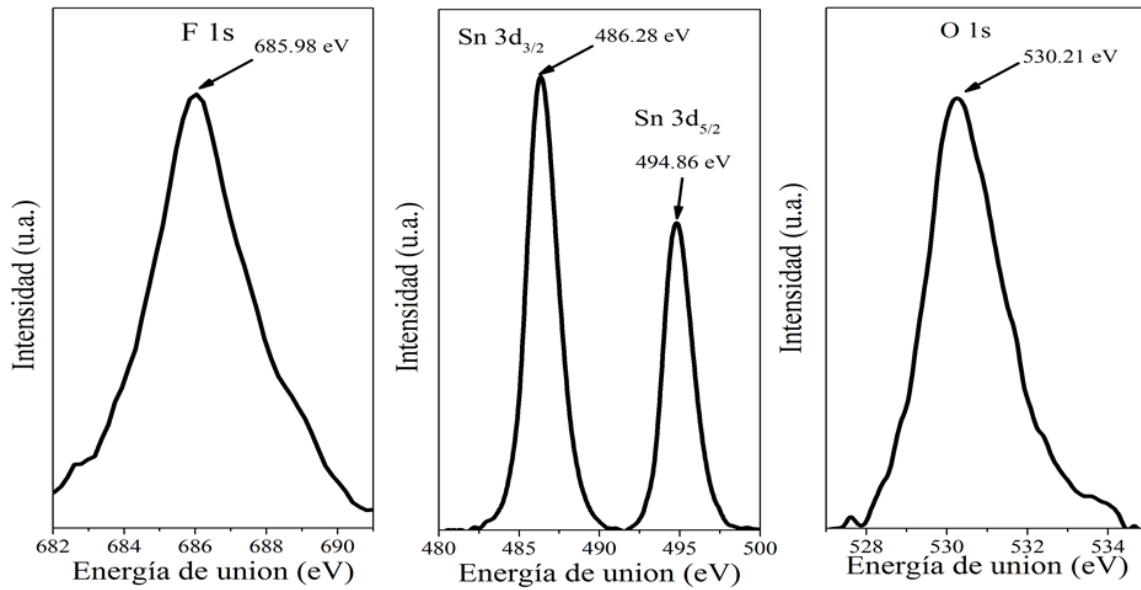
El análisis químico de la superficie vía XPS del FTO se realizó con respecto a las proporciones relativas de estaño, oxígeno y flúor. En la figura 5.4a se observa el orbital de flúor en la energía de unión de 685.98 eV. La señal F 1s se asigna a la formación del enlace Sn-F, debido al dopaje del flúor en la casiterita como se ha descrito por otros autores. Mientras que en la figura 5.4b los valores de la energía de unión para los orbitales de Sn 3d<sub>3/2</sub> y Sn 3d<sub>5/2</sub> son de 486.28 y 494.86 eV, respectivamente. La separación entre el nivel de Sn 3d<sub>5/2</sub> y Sn 3d<sub>3/2</sub> es 8.58 eV, lo cual es característico para el SnO<sub>2</sub>. Por otro lado, en la

figura 5.4c se observa una señal en 530.21 eV correspondiente al orbital O-1s el cual se atribuye al oxígeno de la estructura del SnO<sub>2</sub>.<sup>58,60-63</sup>

Los resultados por XPS nos demuestran la presencia de los elementos químicos que representan al FTO, de manera que se pueda asegurar que el material es el óxido conductor deseado. Y las condiciones de deposición pueden seguir reproduciendo estos resultados.



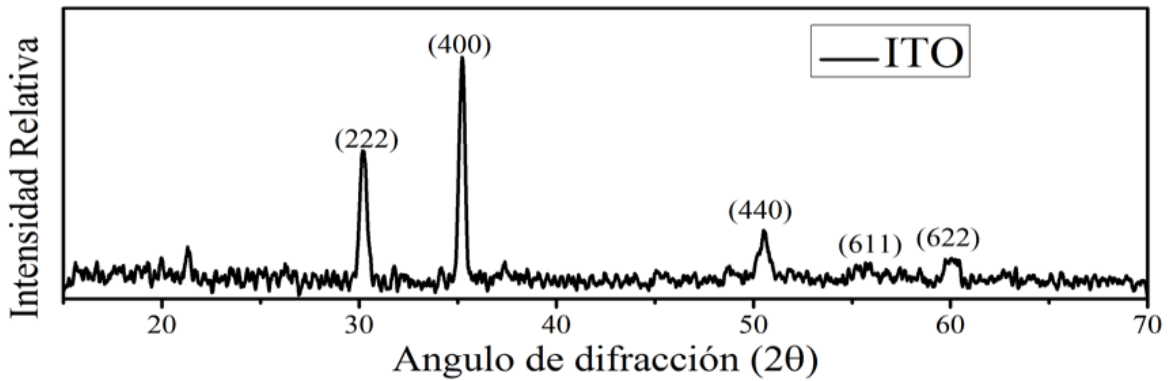
**Figura 5.3.** Imagen de AFM de 5x5 μm de películas de FTO.



**Figura 5.4.** Espectros XPS del FTO para los orbitales: a) F 1s, b) Sn 3d, y c) O 1s.

### 5.2.2 Películas de ITO

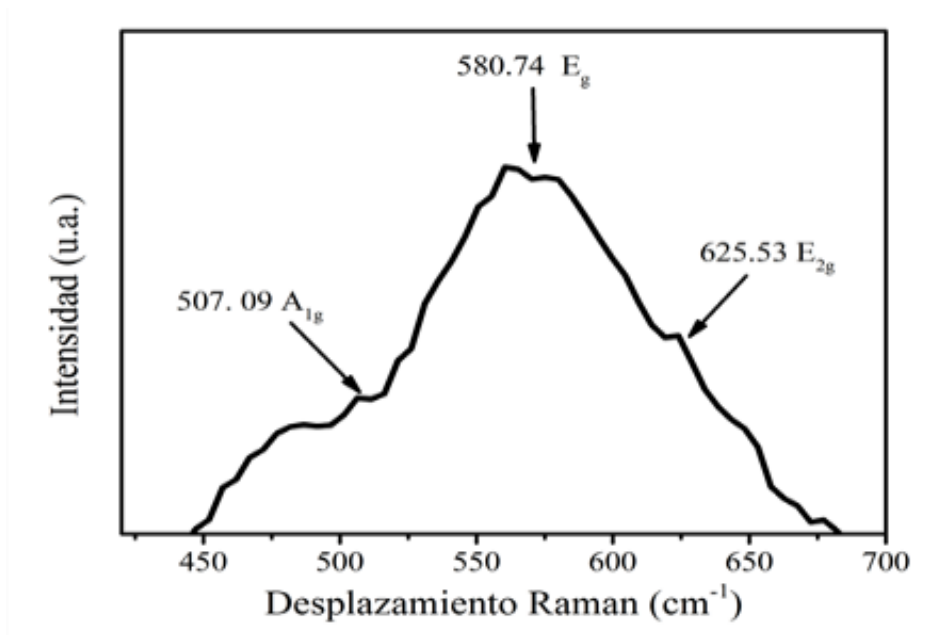
Para investigar la estructura cristalina del ITO comercial, se llevó a cabo el estudio de DRX como se muestra en la figura 5.5, donde el patrón presenta 5 diferentes difracciones, en los planos de Bragg (222) en  $30.24^\circ$ , (400) en  $35.24^\circ$ , (440) en  $50.5^\circ$ , (611) en  $55.58^\circ$ , (622) en  $60.06^\circ$  (en la escala  $2\theta$ ). Estos planos corresponden a la estructura bixbyita cúbica que es la fase correspondiente al  $\text{In}_2\text{O}_3$  (JCPDS #06-0416). De acuerdo con el patrón de difracción obtenido el ITO es policristalino.<sup>26,31,64</sup> En este material la estructura que obtenemos es la correspondiente al óxido de indio, para verificar el resultado obtenido y corroborar la presencia de la bixbyita cúbica se realizó la espectroscopia Raman.



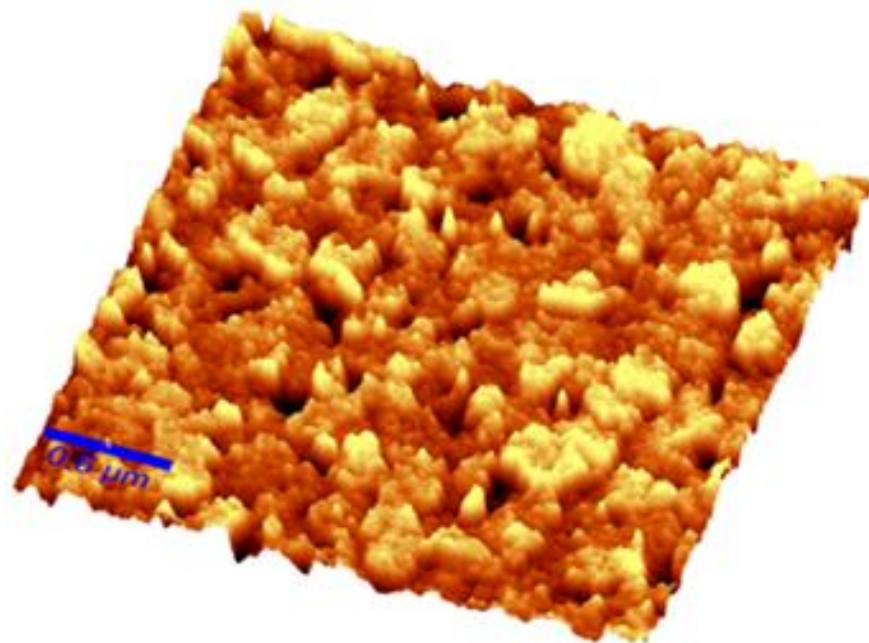
**Figura 5.5.** Patrón de difracción de rayos X de películas de ITO.

En la Figura 5.6 se muestra el espectro de Raman con los modos vibracionales en 507.09, 580.74 y 625.53  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al ITO, las cuales se asignan a las vibraciones con la simetría  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y  $T_g$  de la estructura cúbica de la bixbyita en  $\text{In}_2\text{O}_3$ .<sup>65</sup>

La morfología superficial del ITO comercial se estudió por AFM, la figura 5.7 muestra la morfología de la superficie, la cual está conformada partículas tipo hojuelas, similar a la que se ha encontrado en diversos reportes.<sup>32,66</sup>



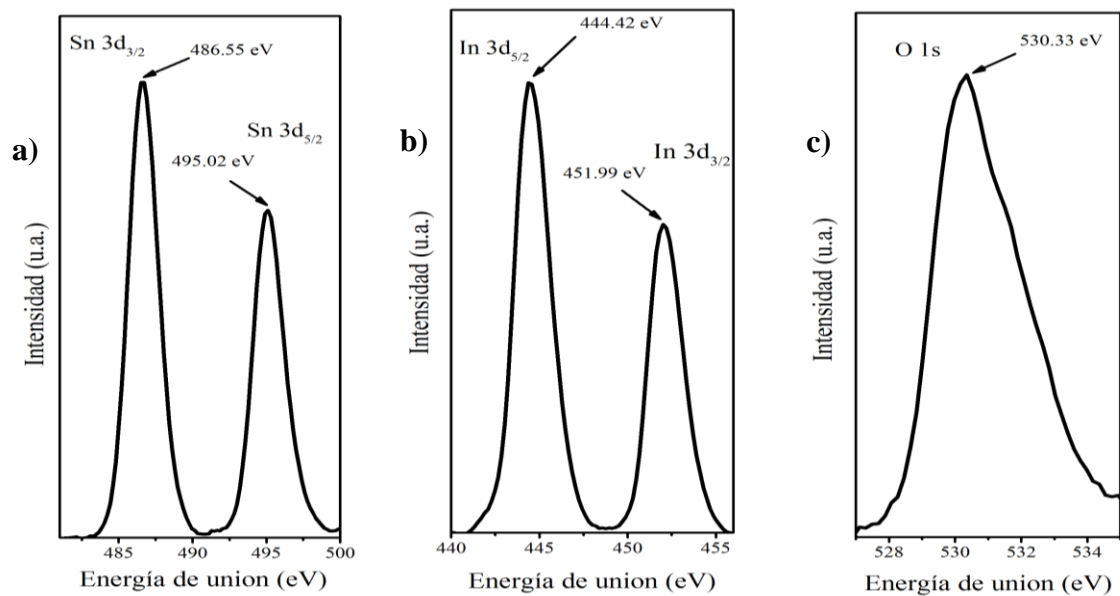
**Figura 5.6.** Espectro Raman de películas de ITO.



**Figura 5.7.** Imagen de AFM de 5x5 μm de películas de ITO.

Para corroborar la química de nuestro material se realizó el análisis superficial del ITO mediante espectroscopia XPS. En la figura 5.8a se presenta el espectro de XPS del estaño, se observan dos picos representativos de energía de unión en 486.55 eV y 495.02, que representan los orbitales Sn 3d<sub>3/2</sub> y Sn 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente, estos valores son similares a datos reportados en la literatura para Sn(IV).<sup>67-69</sup> La figura 5.8b muestra el espectro XPS del indio, el cual presenta dos picos de energía de unión para In 3d<sub>5/2</sub> e In 3d<sub>3/2</sub> que se encuentran a 444.42 y 451.99 eV respectivamente y que corresponden al estado de unión de In(III) en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El espectro del O1s (figura 5.8c) presenta una energía de unión en 530.33 eV, que corresponde al oxígeno unido al In y al Sn, esto también evidencia la presencia de los iones In y Sn.<sup>67-69</sup>

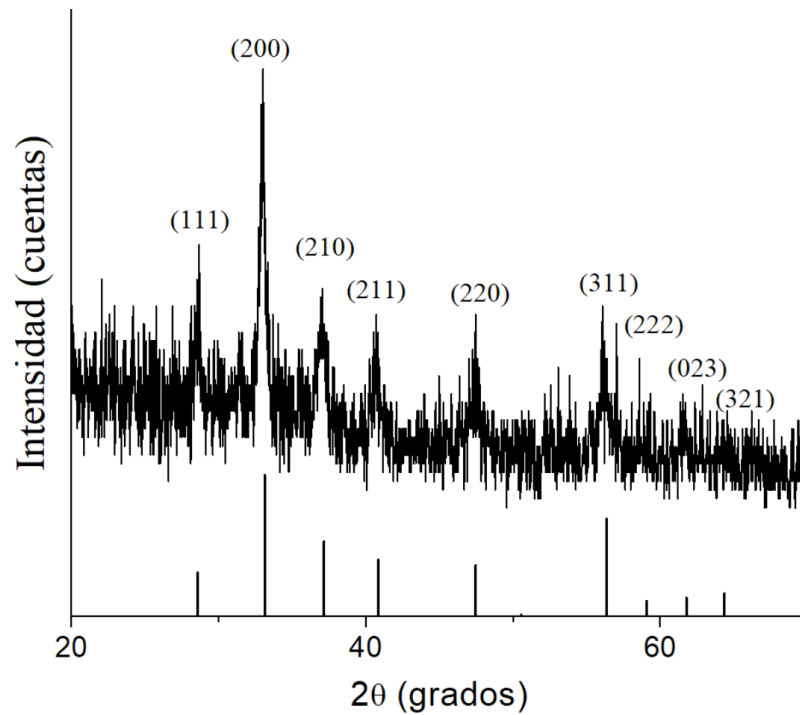
Los resultados de XPS, DRX y Raman demuestran de manera significativa que nuestro material representa al ITO que se reportan diversos autores, por lo que el material puede ser utilizado como TCO para el desarrollo de los dispositivos.



**Figura 5.8.** Espectros XPS del ITO para los orbitales: a) Sn 3d, b) In 3d y c) O 1s.

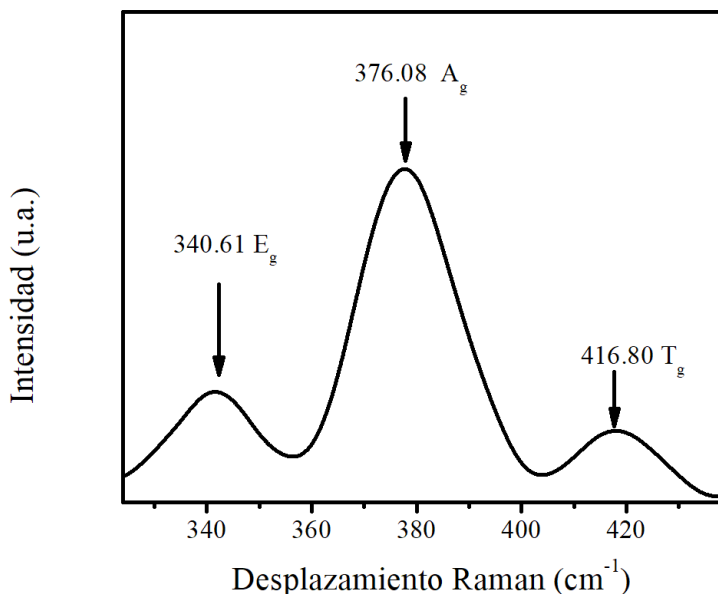
### 5.2.3 Películas de pirita

La Figura 5.9 muestra el difractograma de rayos X de las películas de  $\text{FeS}_2$  preparadas por spray pirólisis. Los picos agudos en el patrón sugieren la alta cristalinidad de la pirita. Las difracciones de cada uno de los planos de Bragg (hkl) responsables para la difracción se registraron como (111) en  $26.52^\circ$ , (200) en  $33.75^\circ$ , (210) en  $37.80^\circ$ , (221)  $51.58^\circ$ , (023) en  $61.64^\circ$  y (321) en  $65.62^\circ$  (en  $2\theta$ ), respectivamente. Estas difracciones pertenecen a la estructura cúbica del  $\text{FeS}_2$  y coinciden con la ficha JCPDS # 42-1340.<sup>41,42</sup> Para demostrar que nuestros resultados están correctos se decidió realizar la espectroscopia Raman.



**Figura 5.9.** Patrón de difracción de rayos X de películas de pirita.

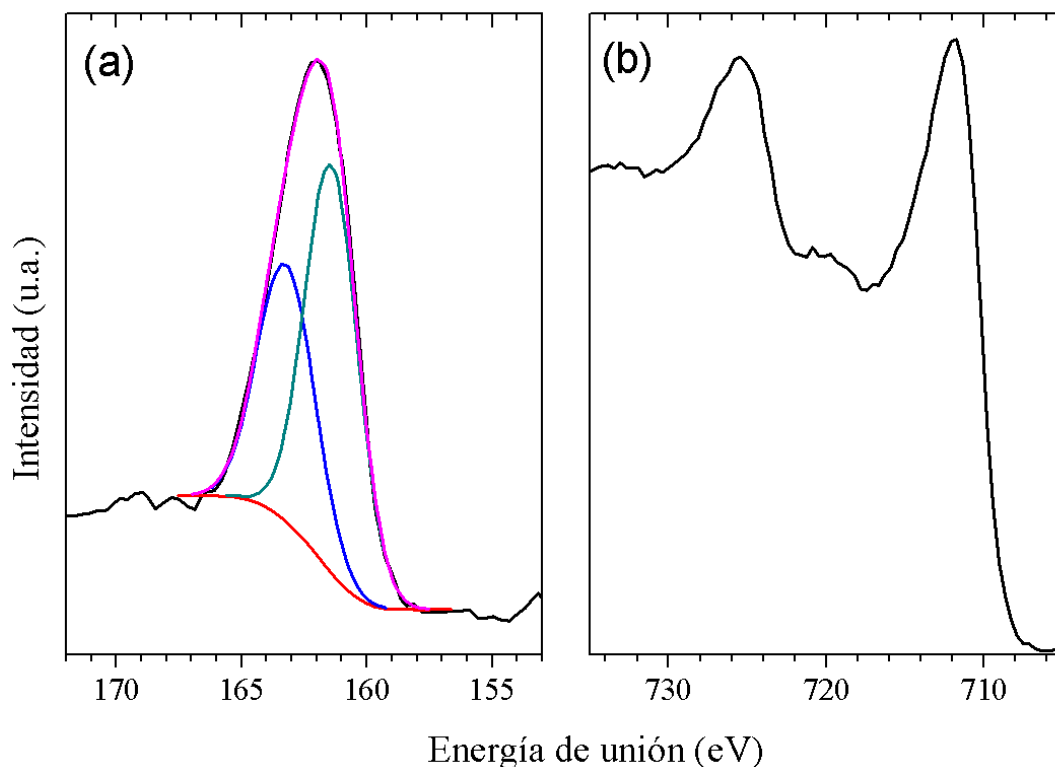
Continuando con el estudio de caracterización de las películas de pirita, en la figura 5.10, se muestra el espectro Raman. Las posiciones de las tres bandas de Raman observadas en el espectro en  $340.61$ ,  $376.08$  y  $416.80 \text{ cm}^{-1}$ , coinciden con las bandas características de la pirita. Como se mostró con la difracción de rayos X, el  $\text{FeS}_2$  cristaliza en estructura cúbica y pertenece al grupo espacial  $\text{Pa}\bar{3}$ , para el cual se tienen seis modos vibracionales, de entre los cuales tres de ellos son activos en Raman  $\text{Ag} + \text{Eg} + 3\text{Tg}$ . La banda en  $340.61 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los desplazamientos del átomo de S en el enlace S-S ( $\text{Eg}$ ), en  $376.08 \text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace S-S ( $\text{Ag}$ ) y el pico a  $416.80 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de la simetría  $\text{Tg}$ .<sup>41,70,71</sup>



**Figura 5.10** Espectro Raman de películas de pirita.

Para corroborar los datos del Raman y el DRX, se realizaron los espectros XPS de la pirita para los orbitales de hierro y azufre. Estos se muestran en la figura 5.11. Para el azufre, la señal S-2p muestra dos componentes: uno con máximo a 161.4 eV, correspondiente al orbital S-2p<sub>3/2</sub> y el segundo a 163.2 eV, se atribuye al orbital S-2p<sub>1/2</sub>, cuyas energías pertenecen a azufre en la red cristalina de pirita.<sup>72</sup> En la figura 5.11a no se observa la aparición de orbitales de azufre asociadas a sulfato,<sup>41</sup> debido a que en la muestra se removió la capa oxidada antes de la medición del espectro XPS. La Figura 5.11b muestra el orbital de 2p del hierro, donde los dos picos a 711.8 and 726.6 eV corresponden a Fe 2p<sub>3/2</sub> and Fe 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Las posiciones de estos orbitales se han relacionado con el crecimiento de nanopartículas de pirita para aplicaciones solares.<sup>72</sup>

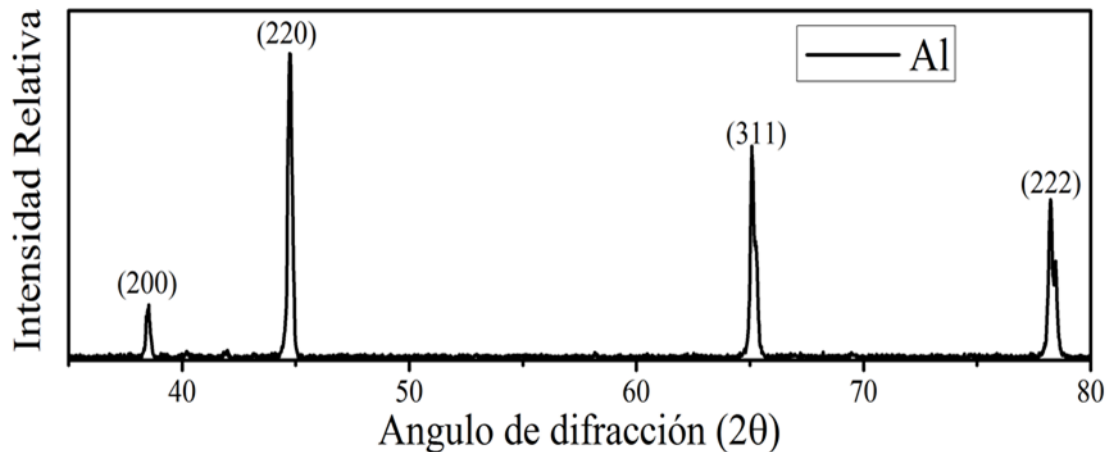




**Figura 5.11.** Espectros XPS de películas de pirita para los orbitales: a) S 2p y b) Fe 2p.

#### 5.2.4 Contactos de aluminio

Para el aluminio depositado por evaporación catódica también se estudió la cristalinidad, en la figura 5.12 se presenta el patrón de difracción. Las cuatro difracciones en valores  $2\theta$  a  $38.52^\circ$ ,  $44.74^\circ$ ,  $65.08^\circ$  y  $78.22^\circ$ , representan los planos cristalinos (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Estas difracciones son las características del aluminio metálico como se muestran en la ficha JCPDS No. 89-4037. La naturaleza bien definida de los picos indica una alta cristalinidad de las muestras.<sup>73,74</sup> Se decidió solo realizar DRX debido a que se conocía la naturaleza del material y se necesitaba corroborar que en efecto el metal se encontraba en buen estado.

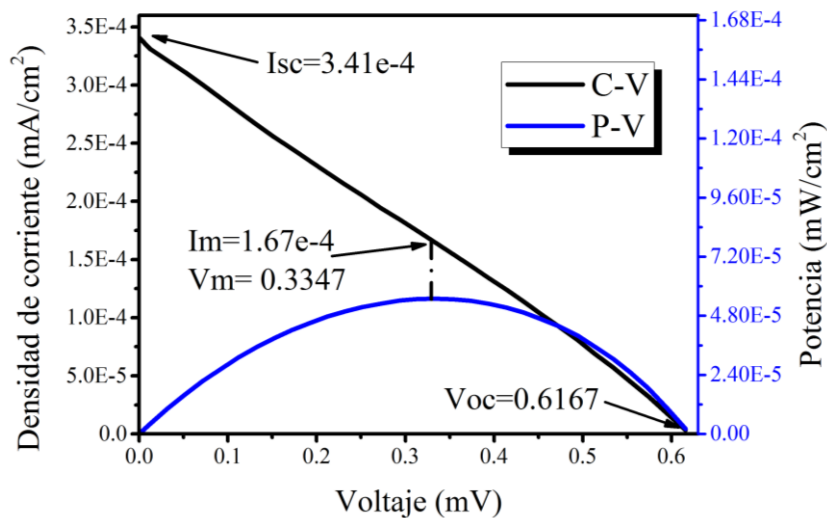


**Figura 5.12.** Difractograma de rayos X de películas de aluminio.

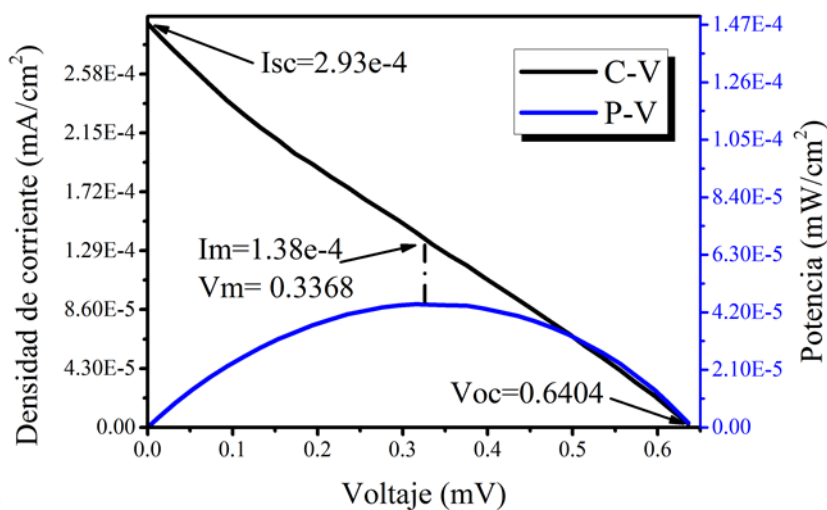
### 5.3 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

#### 5.3.1 Celdas de vidrio/FTO/pirita/aluminio (VFPA)

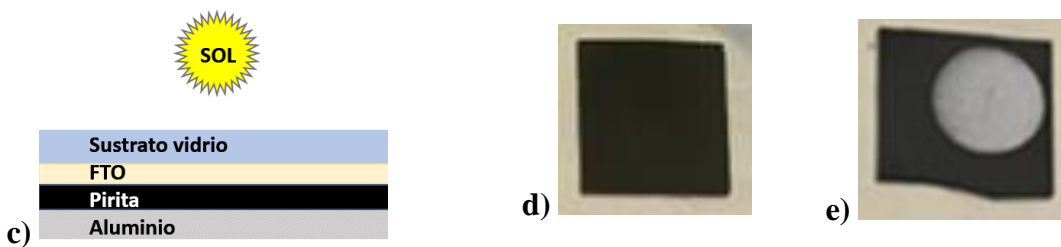
Una vez caracterizados los materiales, se procedió a desarrollar el primer dispositivo denominado VFPA, el cual se obtuvo utilizando el vidrio con una película de FTO como sustrato y la pirita como semiconductor, ambos materiales preparados por spray pirólisis como se describió anteriormente, mientras que el contacto eléctrico fue aluminio depositado por evaporación térmica. La figura 5.13 muestra las curvas de corriente vs. voltaje (I-V) y potencia vs. voltaje (P-V) de dos dispositivos VFPA, denominados A y B. En la figura 5.13c se muestra un esquema de la celda VFPA, donde se muestran sus componentes y la zona de iluminación de la celda (del extremo del sustrato). En la figura 5.13d se muestra la fotografía de una celda del extremo superior, la cual es negra, debido a que el sustrato es transparente y solo se observa el color de la película de pirita. En la figura 5.13e se muestra la fotografía de la celda del extremo inferior, donde se observa un círculo de color gris, el cual corresponde al contacto eléctrico de aluminio depositado sobre la película de pirita (zona negra).



a) Celda A



b) Celda B



**Figura 5.13.** (a, b) Curvas I-V y P-V de las celdas A y B en la configuración VFPA. c) Esquema de la celda VFPA. d) Fotografía del contacto transparente (FTO). e) Fotografía del contacto superior (película de aluminio).

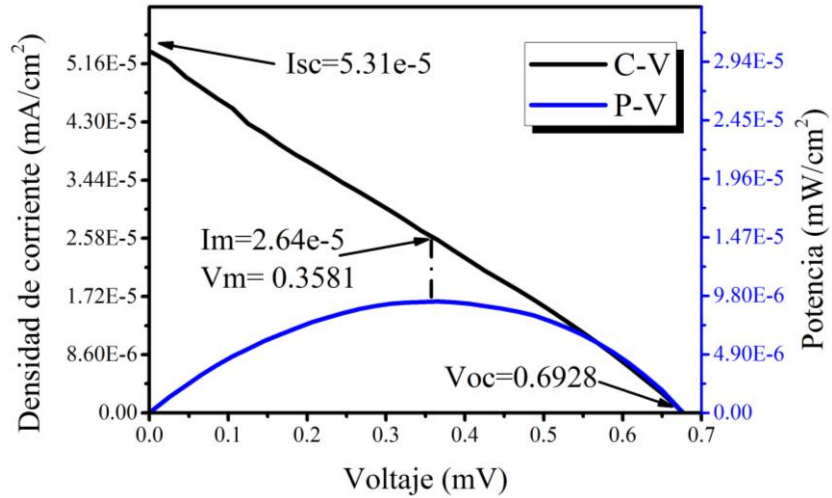
La Tabla 5 presenta los datos extraídos de las curvas de la figura 5.13. Estos datos se utilizaron para el cálculo la eficiencia de los dispositivos; se observa que los dispositivos presentaron eficiencias similares. Se aprecia la reproducibilidad del método para fabricar las celdas lo cual se logra si se tienen los cuidados pertinentes para preparar y manipular las celdas. Sin embargo, otros dispositivos presentaron más baja eficiencia, debido a diversos factores, entre ellos, la baja adherencia de la película de pirita al sustrato, originándose una pérdida del contacto eléctrico. Otro factor importante es la manipulación adecuada de las celdas al momento de realizar las mediciones, ya que se pueden desgastar y dañar los contactos eléctricos. Además, el depósito de aluminio como contacto eléctrico en ocasiones de difunde en la capa de pirita, dando lugar a cortos circuitos.

Tabla 5. Datos significativos curva I-V.

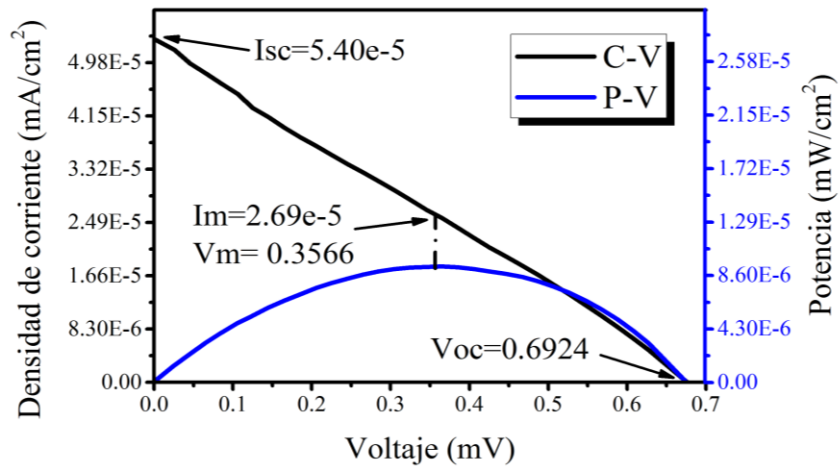
	<b>A</b>	<b>B</b>
<i>Factor de forma (FF)</i>	0.2658	0.2477
<i>Densidad de Corriente máxima (Im, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	1.67E-04	1.38E-04
<i>Voltaje de máxima potencia (Vm, mV)</i>	0.3347	0.3368
<i>Densidad de Corriente de corto circuito (Isc, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	3.41E-04	2.93E-04
<i>Voltaje de circuito abierto (Voc, mV)</i>	0.6167	0.6404
<b><i>Eficiencia (%)</i></b>	<b><i>0.0558</i></b>	<b><i>0.0464</i></b>

### 5.3.2 Celdas de vidrio/ITO/pirita/aluminio (VIPA)

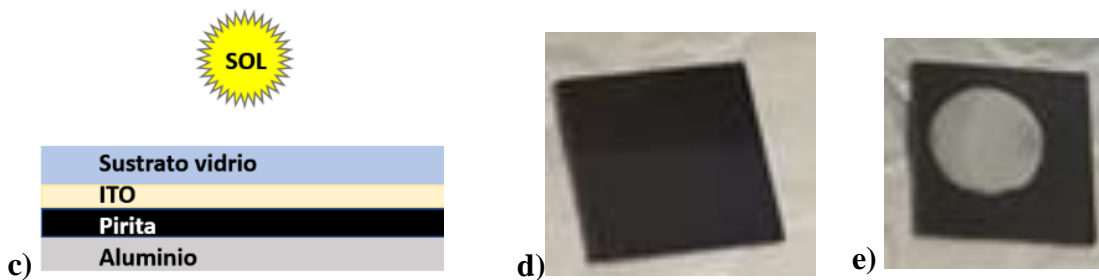
Adicionalmente se desarrollaron los dispositivos VIPA, estos presentan como sustrato el ITO comercial y la pirita depositada por spray-pirólisis. Al igual que en el VFPA, el contacto eléctrico fue el aluminio depositado por evaporación térmica. En la figura 5.14 se presentan las curvas I-V y P-V, correspondientes a dos dispositivos VIPA. La Tabla 5 presenta los datos extraídos de las curvas de la figura 5.14. Estos datos se utilizaron para el cálculo la eficiencia de los dispositivos.



a) Celda A



b) Celda B



**Figura 5.14.** (a, b) Curvas I-V y P-V de las celdas A y B en la configuración VIPA. c) Esquema de la celda VIPA, donde se observan sus componentes. d) Fotografía del contacto transparente (ITO). e) Fotografía del contacto superior (película de aluminio).

En la figura 5.14c se muestra un esquema de la celda VIPA, donde se muestran sus componentes y la zona de iluminación de la celda (del extremo del sustrato). En la figura

5.14d-e se muestran las fotografías de una celda VIPA del extremo superior e inferior, respectivamente. Esta celda al ser de la misma configuración que la celda VFPA, se observa completamente negra del lado del sustrato y el círculo gris (contacto eléctrico) del lado inferior.

Se observa que los dispositivos VIPA presentan eficiencias similares entre sí, lo que indica que es reproducible la fabricación de estos dispositivos (ver Tabla 6). Aunque algunos dispositivos VIPA presentaron eficiencias de hasta 0.0062%, la obtención de eficiencias menores se debe, similarmente a los dispositivos VFPA, a la manipulación durante la fabricación y medición de las celdas y a la generación de cortos circuitos entre los contactos eléctricos. Si se comparan las eficiencias de las celdas VIPA (0.0094 y 0.0095) con las VFPA (0.0558 y 0.0464), se observa que el FTO en estos últimos induce mayores eficiencias de conversión fotovoltaica. Esto se debe a que las propiedades eléctricas del FTO son más adecuadas para la fabricación de celdas de pirita.

Tabla 6. Datos significativos curva I-V.

	A	B
<i>Factor de forma (FF)</i>	0.2569	0.2565
<i>Densidad de Corriente máxima (Im, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	2.64E-05	2.69E-05
<i>Voltaje de máxima potencia (Vm, mV)</i>	0.3581	3.57E-01
<i>Densidad de Corriente de corto circuito (Isc, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	5.31E-05	5.40E-05
<i>Voltaje de circuito abierto (Voc, mV)</i>	0.6928	0.6924
<b><i>Eficiencia (%)</i></b>	<b><u>0.0094</u></b>	<b><u>0.0095</u></b>

### 5.3.3 Celdas de aluminio/pirita/FTO (APF)

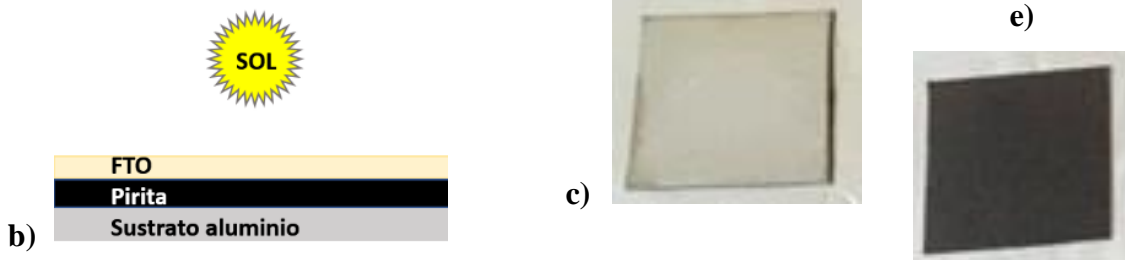
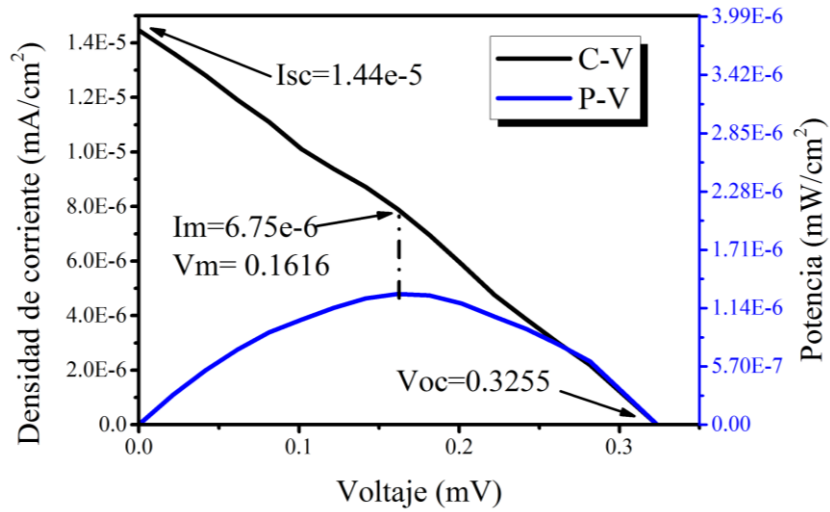
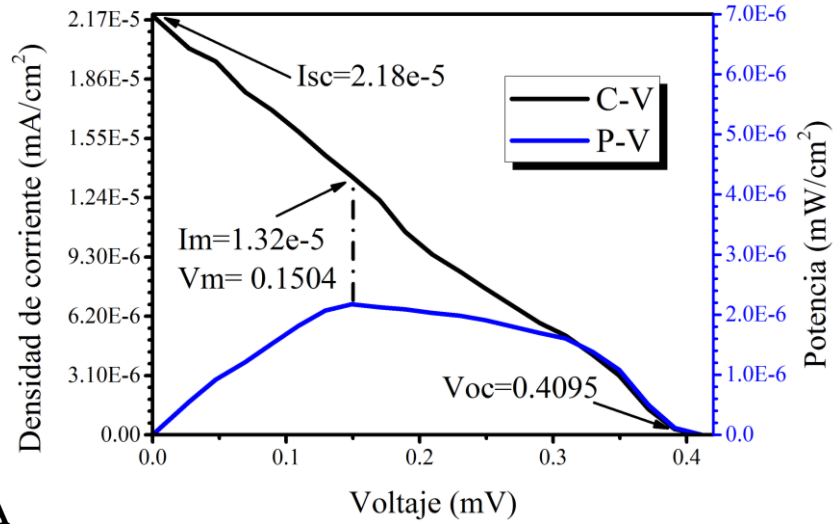
Los dispositivos denominados APF, los cuales utilizan como sustrato una lámina de aluminio 1100, como semiconductor la pirita depositada por spray-pirólisis y el óxido conductor transparente el FTO depositado por spray-pirólisis. La figura 5.15 muestra las curvas de corriente vs. voltaje (I-V) y potencia vs. voltaje (P-V) de dos dispositivos APF, denominados A y B. En la figura 5.14 c se muestra un esquema de la celda APF, donde se presentan sus componentes y la zona de iluminación de la celda (del extremo del sustrato). En la figura 5.14d-e se muestran las fotografías de una celda APF del extremo superior e

inferior, respectivamente. En esta celda, se observa la placa de aluminio del lado del sustrato y del lado inferior completamente negro ya que el contacto eléctrico (FTO) es transparente.

La Tabla 7 presenta los datos extraídos de las curvas de la Figura 5.15. Estos datos se utilizaron para el cálculo de eficiencia de los dispositivos. Se observa que los dos dispositivos presentaron eficiencias similares. En la Tabla 7 se observa la reproducibilidad del método para fabricar las celdas. La reproducibilidad se logró si se tienen los cuidados pertinentes para preparar y manipular las celdas. Sin embargo, otros dispositivos presentaron más baja eficiencia, debido a diversos factores, entre ellos, la baja adherencia de la película de pirita al sustrato, originándose una pérdida del contacto eléctrico. Otro factor importante es la manipulación adecuada de las celdas al momento de realizar las mediciones eléctricas, debido a que se pueden dañar los contactos eléctricos. Además, el depósito de aluminio como contacto eléctrico en ocasiones se difunde en la capa de pirita, dando lugar a cortos circuitos.

Tabla 7. Datos significativos curva I-V.

	<b>A</b>	<b>B</b>
<i>Factor de forma (FF)</i>	0.2226	0.2780
<i>Densidad de Corriente máxima (<math>I_m</math>, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	1.32E-05	7.93E-06
<i>Voltaje de máxima potencia (<math>V_m</math>, mV)</i>	0.1504	0.1616
<i>Densidad de Corriente de corto circuito (<math>I_{sc}</math>, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	2.18E-05	1.44E-05
<i>Voltaje de circuito abierto (<math>V_{oc}</math>, mV)</i>	0.4095	0.3203
<b><i>Eficiencia (%)</i></b>	<b>0.0019</b>	<b>0.0012</b>



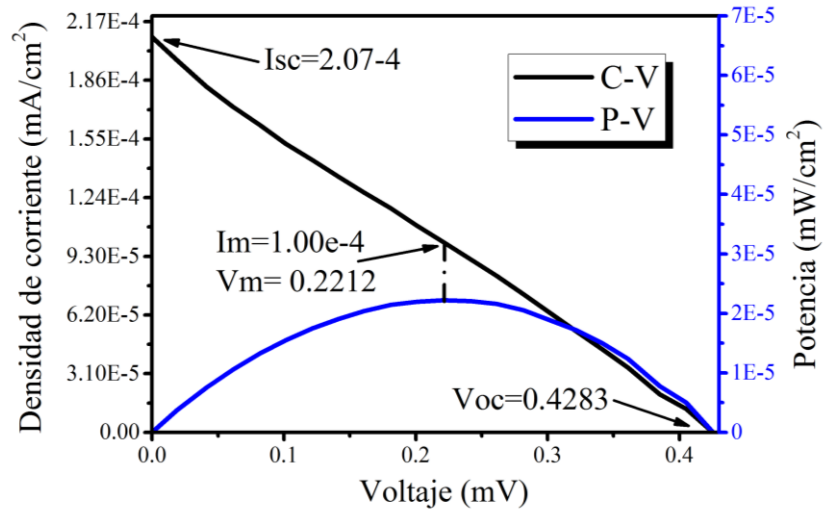
**Figura 5.15.** (a, b) Curvas I-V y P-V de las celdas A y B en la configuración APF. c) Esquema de la celda APF. d) Fotografía del contacto inferior (aluminio). e) Fotografía del contacto superior (FTO).



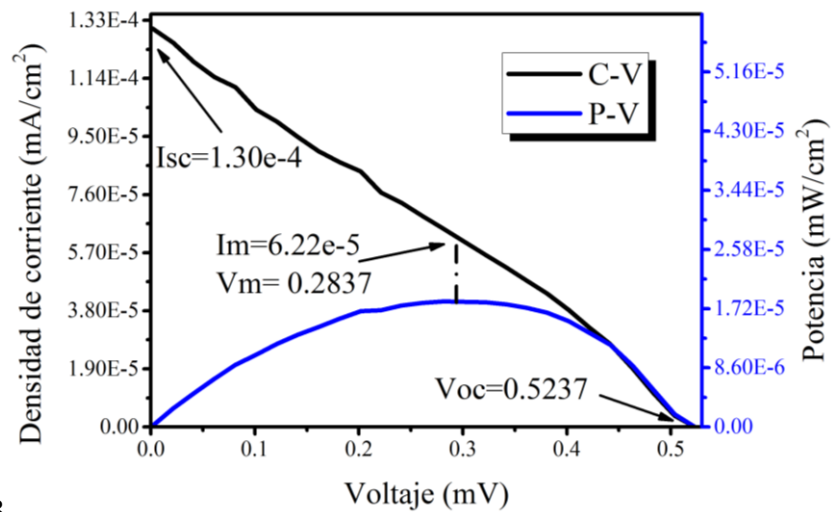
### 5.3.4 Celdas de aluminio/pirita/ITO (API)

Para los dispositivos API, se utilizó como sustrato una lámina de aluminio, mientras que la pirita como semiconductor fue depositada por spray-pirólisis y el óxido conductor transparente (ITO) se depositó por evaporación catódica. La figura 5.16 muestra las curvas de corriente *vs.* voltaje (I-V) y potencia *vs.* voltaje (P-V) de dos dispositivos API, denominados A y B. En la figura 5.16 c se muestra un esquema de la celda API, donde se presentan sus componentes y la zona de iluminación de la celda (del extremo del sustrato). En la figura 5.14d-e se muestran las fotografías de una celda API del extremo superior e inferior, respectivamente. Ya que la configuración es semejante a las celdas tipo APF, también se observa la placa de aluminio del lado del sustrato y del lado inferior completamente negro ya que el contacto eléctrico (ITO) es transparente.

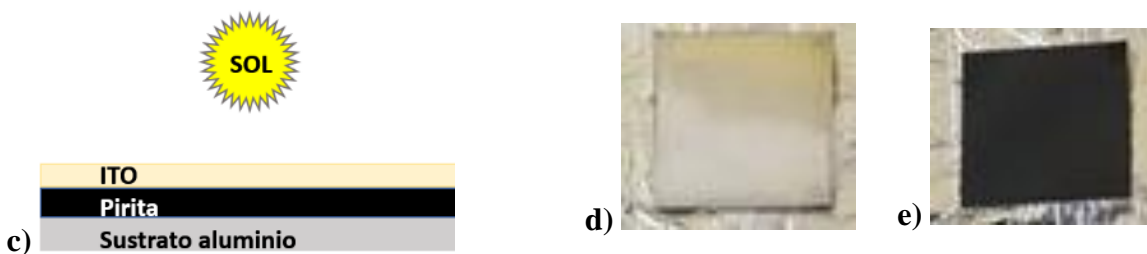
La Tabla 8 presenta los datos extraídos de las curvas de la figura 5.16. Estos datos se utilizaron para el cálculo de eficiencia de los dispositivos. Se observa que los dos dispositivos presentaron eficiencias similares. En la Tabla 8 se observa la reproducibilidad del método para fabricar las celdas. La reproducibilidad se logró si se tienen los cuidados pertinentes para preparar y manipular las celdas. Sin embargo, otros dispositivos presentaron más baja eficiencia, debido a diversos factores, entre ellos, los mencionados para las celdas APF. Si se comparan las celdas de la misma configuración, tal es el caso de las celdas API con las APF, se observa que las celdas API tienen más altas eficiencias. Esto se debe a que las celdas APF presentan degradación de la pirita, debido a que el depósito de FTO se lleva a cabo a alta temperatura (400 °C) y a atmosfera abierta. Esto provoca la oxidación de la pirita y la disminución del efecto fotovoltaico de la celda. En cambio, para las celdas API, debido a que el ITO se deposita a temperatura ambiente y en atmosfera de gas inerte, no se oxida la pirita durante el depósito de ITO y por ende tienen un mejor desempeño. Si se comparan las celdas API con las celdas VFPA, se observa que las celdas API (0.0221 y 0.0176) tienen eficiencias casi tres veces menores que las celdas VFPA (0.0558 y 0.0464).



a) Celda A



b) Celda B



**Figura 5.16.** (a, b) Curvas I-V y P-V de las celdas A y B en la configuración API. c) Esquema de la celda API. d) Fotografía del contacto inferior (aluminio). e) Fotografía del contacto superior (ITO).

Tabla 8. Datos significativos curva I-V.

	<b>A</b>	<b>B</b>
<i>Factor de forma (FF)</i>	0.2494	0.2591
<i>Densidad de Corriente máxima (Im, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	1.00E-04	6.22E-05
<i>Voltaje de máxima potencia (Vm, mV)</i>	0.2212	0.2837
<i>Densidad de Corriente de corto circuito (Isc, mA/cm<sup>2</sup>)</i>	2.07E-04	1.30E-04
<i>Voltaje de circuito abierto (Voc, mV)</i>	0.4283	0.5237
<b><i>Eficiencia (%)</i></b>	<b><u>0.0221</u></b>	<b><u>0.0176</u></b>

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Se establecieron las condiciones experimentales para la obtención de pirita, aluminio, ITO y FTO, después de instalar y optimizar los sistemas por spray pirólisis, evaporación térmica y evaporación catódica. Con base en la caracterización fisicoquímica de las películas delgadas obtenidas, se determinó que presentan propiedades adecuadas para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. También se demuestra que es posible desarrollar dispositivos fotovoltaicos con un semiconductor sin heterounión y dos metales gracias a la barrera de Schottky que presenta entre la  $\text{FeS}_2$  y el ITO/FTO.

Además, se desarrollaron dos tipos de dispositivos de celdas solares basadas en pirita, vidrios conductores y aluminio como sustratos. Se logró evaluar la eficiencia de conversión ( $\eta$ ) de los dispositivos. Dependió en gran medida de los sustratos utilizados, como se observó en las celdas depositadas sobre vidrio/FTO que presentaron un valor de  $\eta \sim 0.06\%$ . Por otro lado, las celdas depositadas sobre aluminio presentaron  $\eta$  menores a  $0.02\%$ . Las celdas con sustratos de vidrio/ITO comerciales fueron las que tuvieron menor desempeño, esto a pesar de la alta transmitancia y conductividad eléctrica del sustrato. Lo anterior indica que la configuración afecta fuertemente en la eficiencia de las celdas.

Como recomendaciones a trabajos futuros, se sugiere que, para mejorar la respuesta fotovoltaica de la pirita, se realicen dopajes con elementos metálicos como cobre y níquel, debido a las propiedades químicas y eléctricas que presentan son similares a las del hierro. Se recomienda estudiar cada método de deposición, así como las interacciones de la  $\text{FeS}_2$  con el contacto eléctrico de manera tal que se puedan mejorar las eficiencias de las celdas solares. Debido a los resultados favorables que se obtuvieron con el FTO en las celdas solares de silicio, se recomienda llevar a cabo un estudio detallado en el dopaje del FTO con Nb, W o Mo. Lo anterior debido a que es posible mejorar las condiciones conductivas y ópticas de estas películas por spray-pirólisis.

## CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- (1) Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y.; *Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático*; National Geographic Stock, **2011**.
- (2) Merino, L. *Las energías renovables*; Energy Management Agency: Madrid, **2014**.
- (3) *Introducción a Las Energías Renovables*; Soluciones de Ingeniería Solventa, S. L.: Madrid, **2007**.
- (4) Morales, E. G. Sandoval, J. C. Roldán, F. T.; *M.Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México*., Ed.; Secretaría de Energía: México, **2006**.
- (5) Heras, S. P. Desarrollo e implantación de energías renovables: situación actual y tendencias, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona - Ingeniería Geológica, **2002**.
- (6) *Energías renovables 2016 Reporte de la situación mundial*; Secretariado de REN21, Ed.; Secretaría de Energía: Paris, **2016**.
- (7) Girling, R. D. *Agricultural and Forest Entomology*. **2008**, pp 1163–1306.
- (8) *Reporte de Avance de Energías Limpias*; SENER: México, **2017**.
- (9) Madridsolar; Merry, F. *Guía de la energía Solar*; Industrias Graficas el Instalador: Madrid, **2006**; Vol. 7.
- (10) Samperio, C., *Energías alternativas: propuesta de investigación y desarrollo tecnológico para México*; Energías, Eds.; Academia Mexicana de Ciencias: México, **2010**.
- (11) Manzanare, J. L. B. Fundamentos de la conversión fotovoltaica: La célula solar, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, **2007**.
- (12) Matsumoto, Y. *Div. Ciencias e Ing. Univ. Quintana Roo* **2011**, 1954, 44.
- (13) Barrera, M. *Simulación y Caracter. Celdas solares* **2009**, 11.
- (14) Fan, G.; Zhu, H.; Wang, K.; Wei, J.; Li, X.; Shu, Q.; Guo, N.; Wu, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, (3), 721.
- (15) Luque, A.; Martí, A. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (26), 5014.
- (16) Landsberg, P. T.; Klimpke, C. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1977**, 354 (1676), 101.
- (17) Boylestad, R.; Nashelsky, L. *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos*

*electrónicos*.; Prentice Hall: México, **2009**.

- (18) Ilinskii, A. V.; Prutskij, T. A.; Silva-Andrade, F.; Chávez, F. *Rev. Mex. Fis.* **1999**, *45* (1), 97.
- (19) Byrnes, S. *Solar Cells* **2008**, *11* (December), 1.
- (20) Silvia Maioco, Claudia Vera, Natan Rajchenberg, R. A. *Av. en Ciencias e Ing.* **2013**, *4* (4), 7.
- (21) Di Lalla, N.; Tarulla, R.; Arrieta, C. *Propiedades del SnO<sub>2</sub>:F como película reflectante de radiación infrarroja*; **2000**.
- (22) Montero Amenedo, J. Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía, Universidad Complutense de Madrid, **2013**.
- (23) Zhu, B. L.; Zhao, X.; Hu, W. C.; Li, T. T.; Wu, J.; Gan, Z. H.; Liu, J.; Zeng, D. W.; Xie, C. S. *J. Alloys Compd.* **2017**, *719*, 429.
- (24) Zhu, B. L.; Yang, Y. T.; Hu, W. C.; Wu, J.; Gan, Z. H.; Liu, J.; Zeng, D. W.; Xie, C. S. *Appl. Phys. A* **2017**, *123* (4), 217.
- (25) Zhu, B. L.; Liu, F.; Li, K.; Lv, K.; Wu, J.; Gan, Z. H.; Liu, J.; Zeng, D. W.; Xie, C. S. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (13), 10288.
- (26) Su, X. H.; Wang, B. P.; Meng, L. C.; Zhao, P.; Ai, T.; Yan, X. *Rare Met.* **2017**, *36* (7), 607.
- (27) Turgut, G.; Keskenler, E. F.; Aydın, S.; Yılmaz, M.; Doğan, S.; Düzgün, B. *Phys. Scr.* **2013**, *87* (3), 35602.
- (28) Mokaripoor, E.; Bagheri-Mohagheghi, M. M. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *30*, 400.
- (29) Parraguirre, S. V.; Fabricación y caracterización de óxidos conductores transparentes depositados por medio de Sputtering para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, **2016**.
- (30) Das, G.; Mandal, S.; Dhar, S.; Bhargav, P. B.; Banerjee, C.; Mukhopadhyay, S.; Barua, A. K. *Surfaces and Interfaces* **2017**, *7*, 83.
- (31) Li, L.; Chen, S.; Kim, J.; Xu, C.; Zhao, Y.; Ziegler, K. J. *J. Cryst. Growth* **2015**, *413*, 31.
- (32) Zheng, H. J.; Zhang, C.; Ruan, Z. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, *575*, 254.

- (33) Betz, U.; Olsson, M. K.; Marthy, J.; Escolá, M. F. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (7), 1334.
- (34) Saga, T. *NPG Asia Mater* **2010**, *2* (3), 96.
- (35) Sonntag, P.; Preissler, N.; Bokalič, M.; Trahms, M.; Haschke, J.; Schlatmann, R.; Topič, M.; Rech, B.; Amkreutz, D. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1.
- (36) Eisenhauer, D.; Köppel, G.; Jäger, K.; Chen, D.; Shargaieva, O.; Sonntag, P.; Amkreutz, D.; Rech, B.; Becker, C. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1.
- (37) Zaki, A. A.; El-Amin, A. A. *Opt. Laser Technol.* **2017**, *97*, 71.
- (38) Ennaoui, A.; Tributsch, H. *Sol. Energy Mater.* **1986**, *14* (6), 461.
- (39) Ares, J. R.; Pascual, A.; Ferrer, I. J.; Sánchez, C. R. *Thin Solid Films* **2004**, *451–452*, 233.
- (40) Altermatt, P. P.; Kiesewetter, T.; Ellmer, K.; Tributsch, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71* (2), 181.
- (41) Morales-Gallardo, M. V.; Ayala, A. M.; Pal, M.; Cortes Jacome, M. A.; Toledo Antonio, J. A.; Mathews, N. R. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *660*, 93.
- (42) Song, C.; Wang, S.; Dong, W.; Fang, X.; Shao, J.; Zhu, J.; Pan, X. *Sol. Energy* **2016**, *133*, 429.
- (43) Orletskii, I. G.; Maryanchuk, P. D.; Mastruk, E. V.; Solovan, M. N.; Brus, V. V. *Phys. Solid State* **2016**, *58* (1), 37.
- (44) Ouertani, B.; Ouerfelli, J.; Saadoun, M.; Bessaïs, B.; Ezzaouia, H.; Bernède, J. C. *Mater. Charact.* **2005**, *54* (4–5), 431.
- (45) Ouertani, B.; Ouerfelli, J.; Saadoun, M.; Bessaïs, B.; Hajji, M.; Kanzari, M.; Ezzaouia, H.; Hamdadou, N.; Bernède, J. C. *Mater. Lett.* **2005**, *59* (6), 734.
- (46) Nieto, E.; Fernandez, J. .; Duran, P.; C, M. *Boletín la Soc. Ceram. y Vidr.* **1994**, *33* (5), 245.
- (47) Calixto Rodríguez, M.; Sánchez-Juárez, A. *Superficie y Vacío* **2007**, *20* (1), 34.
- (48) Monroy Jaramillo, L. B. Producción y caracterización de recubrimientos del sistema Y-Ba-Cu-O producidos por medio de la técnica de rocío pirolítico, Universidad Nacional de Colombia, 2009.
- (49) Miguel, J.; Barricarte, S. Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente, Universidad de Zaragoza,

2006.

- (50) López Pavón, L. A. Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- (51) García Méndez, M.; Morales Rodríguez, S. *Celerinet*, **2013**, 75.
- (52) Casas, O.; Sabath, E.; Casas, F.; López, J. *Tecnol. del Agua* **2009**, 29 (306), 68.
- (53) Han, C. H.; Han, S. Do; Gwak, J.; Khatkar, S. P. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (8–9), 1701.
- (54) Senna, M.; Turianicová, E.; Šepelák, V.; Bruns, M.; Scholz, G.; Lebedkin, S.; Kübel, C.; Wang, D.; Kaňuchová, M.; Kaus, M.; Hahn, H. *Solid State Sci.* **2014**, 30, 36.
- (55) Xia, X.; Wu, W.; Wang, Z.; Bao, Y.; Huang, Z.; Gao, Y. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, 234, 192.
- (56) Vasanth Raj, D.; Ponpandian, N.; Mangalaraj, D.; Viswanathan, C. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, 26 (1), 55.
- (57) Camacho-López. Characterization of nanostructured SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive DC-magnetron sputtering. *Superf y Vacío*. **2013**;26(3):95-99.
- (58) Sheel, D. W.; Yates, H. M.; Evans, P.; Dagkaldiran, U.; Gordijn, A.; Finger, F.; Remes, Z.; Vanecek, M. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (10), 3061.
- (59) Zhou, Z. B.; Cui, R. Q.; Hadi, G. M. *J. Mater. Sci.* **2001**, 12, 417.
- (60) Samad, W. Z.; Yarmo, M. A.; Salleh, M. M.; Shafiee, A. *Sains Malaysiana* **2011**, 40 (3), 251.
- (61) Suffner, J.; Ágoston, P.; Kling, J.; Hahn, H. *J. Nanoparticle Res.* **2010**, 12 (7), 2579.
- (62) Nadarajah, A.; Carnes, M. E.; Kast, M. G.; Johnson, D. W.; Boettcher, S. W. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (20), 4080.
- (63) Shewale, P. S.; Ung Sim, K.; Kim, Y. Bin; Kim, J. H.; Moholkar, A. V.; Uplane, M. D. *J. Lumin.* **2013**, 139, 113.
- (64) Shong, B.; Shin, N.; Lee, Y.-H.; Ahn, K. H.; Lee, Y.-W. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, 113, 39.
- (65) Berengue, O. M.; Rodrigues, A. D.; Dalmaschio, C. J.; Lanfredi, A. J. C.; Leite, E. R.; Chiquito, A. J. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2010**, 43 (4), 45401.
- (66) de la Garza, M.; López, I.; Gómez, I.; Garza, M. De; López, I.; Gómez, I. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, 2013, 1.



- (67) Li, H.; Arita, T.; Takami, S.; Adschiri, T. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2011**, *57* (4), 117.
- (68) Kang, J. H.; Uthirakumar, P.; Katharria, Y. S.; Ryu, J. H.; Kim, H. K.; Kim, H. Y.; Han, N.; Park, Y. J.; Beak, Y. S.; Kim, S. M.; Hong, C. H. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (22), 8996.
- (69) Liu, Y.; Palmieri, A.; He, J.; Meng, Y.; Beauregard, N.; Suib, S. L.; Mustain, W. E. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (March), 1.
- (70) Middy, S.; Layek, A.; Dey, A.; Ray, P. P. *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30* (8), 770.
- (71) Macfarlane, R. M.; Ushioda, S.; Blazey, K. W. *Solid State Commun.* **1974**, *14* (9), 851.
- (72) Koo, B.; Jung, H.; Park, M.; Kim, J. Y.; Son, H. J.; Cho, J.; Ko, M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (30), 5400.
- (73) Lei, X.-F.; Ma, J.-X. *J. Brazilian Chem. Soc.* **2010**, *21* (2), 209.
- (74) Giridhar, P.; Weidenfeller, B.; El Abedin, S. Z.; Endres, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (20), 9317.